

Monographien

über

angewandte Elektrochemie

unter Mitwirkung von

Dr. E. Abel, Chemiker der Siemens & Halske A. G., Wien. — E. G. Acheson, Präsident der International Acheson Graphite Co., Niagara-Falls, N. Y. — Dr. H. Alexander, Chemiker. Berlin. — Dr. P. Askenasy, Direktor des Konsortiums für elektrochemische Industrie, Nürnberg. — H. Becker, Herausgeber von „L'Industrie électrochimique“, Paris. — Anson G. Betts, Elektrometallurg, Troy, N. Y. — Geheimer Regierungs-Rat Dr. W. Borchers, Professor an der Technischen Hochschule, Aachen. — D. Chieraviglio, Ingenieur, Avigliana, Turin. — Geheimer Regierungs-Rat Dr. A. Classen, Professor an der Technischen Hochschule, Aachen. — Sh. Cowper-Coles, Herausgeber von „The Electrochemist and Metallurgist“, London. — Dr. F. Dieffenbach, Professor an der Technischen Hochschule, Darmstadt. — Dr. J. Ephraim, Chemiker und Patentanwalt, Berlin. — Dr. G. Erlwein, Chefchemiker der Siemens & Halske A. G., Berlin. — Dr. P. Ferchland, Berlin. — A. J. Fitz-Gerald, Chemiker der International Acheson Graphite Co., Niagara-Falls N. Y. — H. Gall, Direktor der Société d'Electrochimie, Paris. — G. Gin, Elektrometallurg, Paris. — Dr. Ing. F. E. Günther, Bergingenieur, Aachen. — Dr. F. Haber, Professor an der Technischen Hochschule, Karlsruhe. — Dr. C. Häussermann, Professor an der Technischen Hochschule, Stuttgart. — Dr. G. Hausdorff, vereideter Chemiker, Essen. — Dr. R. Hammerschmidt, techn. Direktor der Akkumulatorenwerke System Pollack, Frankfurt a. M. — Dr. M. Huth, Chemiker der Siemens & Halske A. G., Wien. — Dr. K. Kellner, Generaldirektor, Wien. — J. B. C. Kerschaw, F. I. C. Elektrochemiker, London. — Staatsrat A. Krakau, Prof. am elektrotechn. Institut, St. Petersburg. — Dr. H. Landolt, Direktor der Gesellschaft für elektrochem. Industrie, Turgi. — Dr. M. Le Blanc, Professor an der Techn. Hochschule, Karlsruhe. — Dr. R. Lorenz, Professor am eidgen. Polytechnikum, Zürich. — Dr. R. Lucion, Direktor von Solvay & Co., Brüssel. — Dr. Ing. O. von Miller, Kgl. Baurat, München. — A. Minet, Herausgeber von „L'Electrochimie“, Paris. — Dr. A. Miolati, Professor am Kgl. italienischen Gewerbemuseum, Turin. — Reg.-R. A. Nettel, Mitglied des Patentamtes, Berlin. — Dr. K. Norden, Ingenieur, Berlin. — H. Nissenson, Direktor bei der Aktien-Ges. zu Stolberg und in Westfalen, Stolberg. — Dr. F. Peters, Privatdocent an der Königl. Bergakademie, Berlin. — Dr. W. Pfanhauser, Fabrikant, Wien. — Dipl. Chem. Dr. O. Prelinger, Chemiker der Siemens & Halske A. G., Wien. — A. J. Rossi, Elektrometallurg, New-York. — E. Stassano, Elektrochemiker, Rom. — Titus Ulke, Elektrometallurg und Hütteningenieur, New-York. — M. v. Uslar, Dipl. Hütteningenieur der Siemens & Halske A.-G., Berlin. — Dr. Th. Zettel, Elektrochemiker, Wien

und anderer Fachgenossen

herausgegeben

von

Viktor Engelhardt,

Oberingenieur und Chefchemiker der Siemens & Halske A. G., Wien.

XV. Band.

Halle a. S.

Verlag von Wilhelm Knapp.

1904.

Künstlicher Graphit

Von

Francis A. J. Fitz-Gerald,

Chemiker der International Graphite Co. Niagara-Falls N. Y.

Ins Deutsche übertragen

von

Dr. Max Huth,

Chemiker der Siemens & Halske A.-G., Wien.

Mit 14 Figuren und 5 Tabellen im Text.

Halle a. S.

Verlag von Wilhelm Knapp.

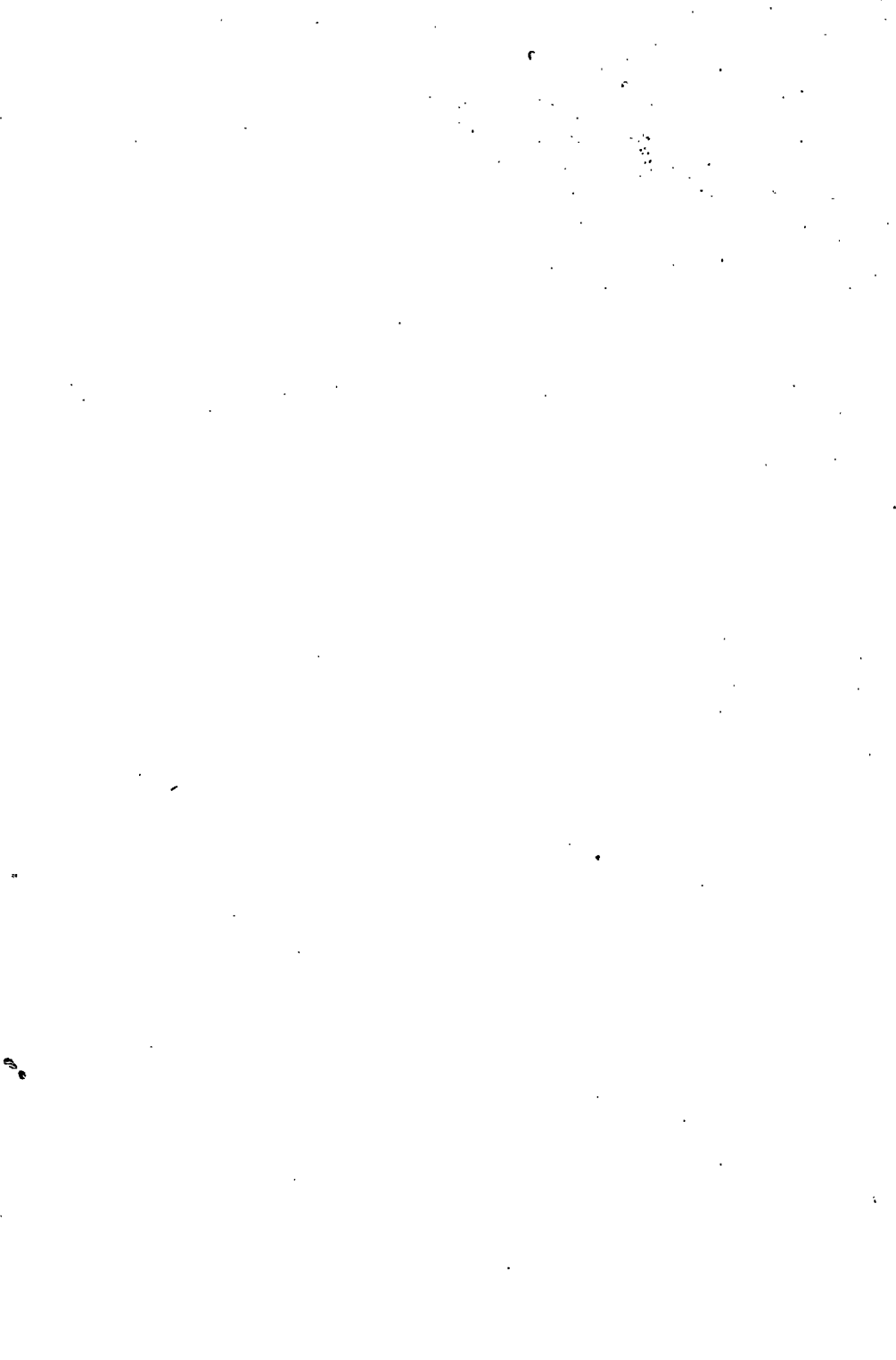
1904.

1226

Mo. 19

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
I. Geschichtlicher Überblick	I
A. Einleitung	I
B. Die Arbeiten von Despretz.	I
C. Die Arbeiten von Berthelot	5
D. Die Arbeiten von Moissan	12
II. Herstellung von künstlichem Graphit	19
A. Castners Anode für elektrolytische Prozesse	19
B. Verfahren von Girard und Street	20
C. Verfahren von Acheson	23
1. Zersetzung des Siliziumkarbids	23
2. Herstellung von reinem Kohlenstoff	24
3. Herstellung von Graphit	25
4. Graphit und Anthrazit	27
5. Graphit aus Petroleumkoks	32
6. Herstellung von Graphitgegenständen	33
7. Herstellung von Graphitelektroden	36
8. Eigenschaften des nach Achesons Verfahren hergestellten Graphits	41
D. Verfahren von Rudolphs und Härden	50
III. Anhang	52
A. Versuche von Fitz-Gerald und Wilson	52
B. Versuche von Ludwig	53
C. Versuche von Borchers	55
D. Zusammenfassende Betrachtungen	55



I. Geschichtlicher Überblick.

In einer Abhandlung über die Herstellung von Graphit auf künstlichem Wege wird ein beträchtlicher Raum den Arbeiten früherer Forscher eingeräumt werden müssen. Es waren zwar nur wenig Jahre erforderlich, um ein für die Technik geeignetes Verfahren für diese Umwandlung des Kohlenstoffs auszuarbeiten, doch war dies nur deshalb in so kurzer Zeit möglich, weil bis dahin schon sehr viel Arbeit auf diesem Gebiete geleistet worden war. Das Studium dieser Arbeiten früherer Forscher ist auch deshalb empfehlenswert, weil dadurch am leichtesten ein richtiges Verständnis für die bei diesem Verfahren in Betracht kommenden Vorgänge erlangt werden kann.

Während die Beobachtung, daß am Ende eines Kohlenstabes im Lichtbogen Graphit gebildet wird, wahrscheinlich schon in früherer Zeit gemacht wurde, sind die ersten wichtigen Untersuchungen über den Einfluß hoher, auf elektrischem Wege erreichbarer Temperaturen auf Kohlenstoff von M. Despretz angestellt worden, und zwar gelegentlich seiner Studien über das Schmelzen und die Verflüchtigung verschiedener feuerfester Körper.¹⁾

Despretz benutzte für seine Versuche eine Batterie von 600 Bunsenelementen, die in verschiedener Weise geschaltet werden konnten, wie es gerade der Versuch erforderte. Mit diesen untersuchte er die Einwirkung hoher Temperaturen auf verschiedene Arten von Kohlenstoff: Retortenkohle, Anthrazit, Graphit, Zuckerkohle, Kohle, welche er durch Zersetzung von Terpentinöl in einem stark erhitzten Porzellanrohr erhalten hatte, und Diamant.

Es war ihm bekannt, daß alle früheren Forscher gefunden hatten, daß der Kohlenstoff unschmelzbar und nicht flüchtig ist. Er glaubte aber den Beweis erbracht zu haben, daß Kohle, wie alle

1) Comptes rendus 1849, Bd. XXVIII, p. 755 und Bd. XXIX, p. 48, 545 und 709.

anderen „feuerfesten“ Körper, flüchtig sei. Diese Verdampfung der Kohle wird in Gestalt einer schwarzen Wolke beobachtet, die von der ganzen Oberfläche der elektrisch erhitzten Kohle aufsteigt und sich an der Wandung des Gefäßes niederschlägt, in welchem die Kohle sich befindet. Da Despretz fand, daß die Kohle durch Verdampfen und Verbrennen äußerst rasch abnahm, konstruierte er einen Apparat, mit dessen Hilfe er die Versuche in Stickstoff und bei einem höheren Drucke als dem atmosphärischen ausführen konnte.

Dieser Apparat bestand aus einem gußeisernen Kasten, der ca. 10 Liter faßte und mit einem beweglichen Deckel versehen war. Durch diese Öffnung konnte das zu behandelnde Material in den Kasten eingeführt und dort entweder durch Lichtbogen oder Widerstandserhitzung auf eine hohe Temperatur gebracht werden. Ein senkrechter Kohlestab wurde durch eine lederne Stopfbüchse in den Deckel, und ein gleicher Stab horizontal durch eine der Seitenwände des Kastens eingeführt. Das Innere des Apparates konnte während des Versuches durch zwei Öffnungen beobachtet werden, welche mit dickem Glas verschlossen waren. Außerdem waren noch zwei Rohre vorgesehen, von denen das eine mit einem Manometer, das andere mit einer Saug- oder Druckpumpe in Verbindung stand. Mit Hilfe dieses Apparates konnte man einen Strom durch ein Kohlestück leiten, welches sich zwischen den an dem vertikalen und horizontalen Stabe befindlichen Kohlehaltern befand, und zwar sowohl im Vakuum, als in irgend einem Gase. Für die Versuche, bei denen der Lichtbogen angewendet wurde, hatte Despretz einen anderen Deckel vorgesehen, der zwei Stäbe trug, an deren Enden die Kohlenhalter befestigt waren. Zwischen diesen wurde der Lichtbogen gebildet, während mit dem dritten Stabe eine Kohle in den Bogen gebracht werden konnte. Despretz beschreibt verschiedene Versuche, bei welchen er zwischen den zwei Elektroden Kohlenstäbe befestigte, die sich dann krümmten, wenn er den Strom hindurchleitete. Bei folgendem Versuche erwähnt er zum ersten Male Graphit: Ein Kohlestab, 2 cm lang und 2 mm Durchmesser, wurde zwischen die Elektroden gebracht und der Strom der 600 Zellen, die in 12 Reihen von je 50 Elementen geschaltet waren, durch denselben geleitet. Es ergab sich, daß der Stab sich bog und brach, indem der obere Teil eine größere Ausdehnung an der Bruchstelle zeigte. Dieser Teil sah aus wie „Schlacke“, die Enden der Kohle waren Graphit. In einer Veröffentlichung über diesen Gegenstand sagt Despretz:

„Diese Versuche sind stets kompliziert. Ich beschreibe solche, bei denen die Kohle sich bog; da aber dieses Resultat nur bei den höchsten Temperaturen erhalten werden kann, schmilzt gleichzeitig in fast allen Fällen ein Teil der Kohle und verwandelt sich in Graphit.“¹⁾

Es werden noch mehrere andere Versuche beschrieben, bei denen Kohlenstäbe in gleicher Weise erhitzt werden; in diesen ließ sich nachher Graphit nachweisen. Bei einem Versuche wurde eine aus Kohle gebildete Elektrode „aufgebläht und in Graphit verwandelt“. Bei einigen anderen Versuchen, bei denen gepulverte Zuckerkohle angewendet wurde, um einen besseren Kontakt mit den Haltern herzustellen, „waren in dem Pulver Kügelchen durch die Hitze gebildet worden; in einigen Fällen trat sogar eine vollkommene Umwandlung des Pulvers in Graphit ein“. Diese Erscheinungen wurden als ein Beweis für eingetretenes Schmelzen angesehen.

Despretz beschreibt darauf Versuche, bei denen ein Kohlenfaden in den Lichtbogen gebracht wurde. Bei einem derselben, der mit einer nicht näher bezeichneten Art von Kohle ausgeführt wurde, blähte sich das Ende des Fadens auf und wurde in Graphit verwandelt. Bei einem anderen Versuche wurde ein Stück aus Terpentinöl hergestellter Kohle in den Lichtbogen gebracht; es zeigte sich, daß an einigen Stellen desselben offenbar ein Schmelzen stattgefunden hatte. Das Ende, welches sehr stark erhitzt worden war, war augenscheinlich in Graphit verwandelt, denn es hinterließ Striche, wie der natürliche Graphit.

Despretz' Versuche mit Anthrazitkohle sind besonders interessant, weil gerade diese Kohle jetzt das Material für die technische Herstellung von Graphit bildet. Bei diesen Versuchen benutzte Despretz einen Tiegel aus Zuckerkohle, der einen Durchmesser von ca. 1,5 cm hatte und mit einem Pole der Batterie verbunden war. Auf den Boden dieses Tiegels wurde ein Stück Anthrazitkohle gelegt und dann der Lichtbogen auf dasselbe gerichtet. Das Ergebnis war, daß der Anthrazit „sich wie schwarzes Glas über den Tiegel ausgebreitet hatte“. In diesem Falle war Despretz davon überzeugt, daß es ihm gelungen war, Kohlenstoff zu schmelzen. Es muß erwähnt werden, daß er ausdrücklich betont, der Anthrazit sei nahezu rein gewesen. Bei einem anderen Versuche, den er in derselben Weise ausführte, verwendete er ein viel größeres Stück Anthrazit. Für die Durchführung dieses Versuches war jedoch

1) Comptes rendus, Bd. XXIX, p. 709.

seine Batterie durch die zahlreichen früheren Versuche zu schwach geworden. Der Teil der Kohle, der direkt vom Lichtbogen getroffen worden war, hatte eine blaugraue Farbe angenommen und war in Graphit verwandelt; dagegen waren die Teile am Rande des Tiegels zwar weicher als vorher, aber nicht graphitirt.

Es wurden auch Versuche mit „Englischem Graphit“ angestellt und dabei konstatiert, daß, obgleich dieser so lange erhitzt wurde, bis nur noch ein Viertel seines ursprünglichen Volumens übrig war, er doch unverändert als Graphit zurückblieb. Im Anschluß hieran erwähnt Despretz noch einmal den Versuch, bei welchem die Anthrazitkohle „sich über den Tiegel wie schwarzes Glas ausbreitete“ und glaubt, daß da ein Schmelzen des Graphits stattgefunden habe.

In dem Despretzschen Apparate wurden auch verschiedene Gase, sowohl bei gewöhnlichem, als auch bei höherem Drucke verwendet. Es wurde dabei gefunden, daß die Verwendung von Kohlenwasserstoffen nicht angängig sei, da das Gas sich zersetzte und Kohlenstoff sich im Apparate niederschlug. Dies hätte leicht zu Irrtümern Anlaß geben können. Wenn z. B. Zuckerkohle, welche leicht, schwarz und zerbrechlich ist, in einem gasförmigen Kohlenwasserstoffe erhitzt wird, so wird sie dichter, härter und glänzend. Der Forscher könnte dann dieses Ergebnis „der Wirkung der Wärme zuschreiben, die jedoch nur dazu dient den Kohlenstoff niederzuschlagen“.

Despretz hoffte nun, daß die Gegenwart eines schmelzbaren Körpers, der mit der Kohle gemischt wird, diese leichter schmelzbar machen könnte, und fügte dem Kohlenstoff, aus welchem die Stäbe hergestellt wurden, verschiedene Substanzen, wie Kieselsäure, Tonerde und Magnesia bei. Beim Erhitzen verdampften alle diese Körper und der Kohlenstoff blieb in der Beschaffenheit, die er vor dem Versuch hatte, zurück.

Despretz stellte auch einen Versuch mit Diamant an. Er brachte denselben in ein kleines Kohlenrohr und erhitzte ihn auf eine hohe Temperatur. Wenn diese genügend hoch war und eine Zeitlang andauerte, wurde der Diamant in Graphit verwandelt. Er hatte nachher eine grau-schwarze Farbe angenommen, leitete die Elektrizität gut und hinterließ auf dem Papier einen Strich, wie Graphit.

Aus seinen Versuchen schließt nun Despretz, daß man den Kohlenstoff biegen, schmelzen und verflüchtigen könne. In betreff der Bildung von Graphit sagt er: „Jede beliebige Kohle verliert um

so mehr an Härte, je länger sie einer hohen Temperatur ausgesetzt wird, schließlich verwandelt sie sich in Graphit.“

„Der reinste Graphit verflüchtigt sich allmählich durch die Hitze, wie die Kohle. Der zurückbleibende Teil ist immer Graphit.“

„Der Diamant verwandelt sich durch die Hitze eines genügend starken Lichtbogens in Graphit, wie alle anderen Varietäten des Kohlenstoffs. Er bildet, wie die Kohle, kleine geschmolzene Kugeln, wenn er genügend lange erhitzt wird.“

Wohl die erschöpfendste Reihe von Versuchen über die Va-^{Die Arbeit von Berthelot}rietäten des Kohlenstoffs ist von Berthelot ausgeführt worden. Diese Arbeiten wurden im Jahre 1870 veröffentlicht.¹⁾ Er macht darauf aufmerksam, in wie nachlässiger Weise das Wort Graphit für die verschiedenen Arten des Kohlenstoffs angewendet wird. Zum Beispiel nennt Berzelius in einer Arbeit Koks, den er durch Zersetzung von Öl erhalten hat, oder auch Holzkohle und Kienruß, die er einer starken Rotglühhitze ausgesetzt hat, metallischen Kohlenstoff. Despretz nennt Retorten- und Zuckerkohle, die er stark erhitzt hatte, Graphit. Regnault und Caron bezeichnen, wie Berzelius, gewisse Sorten Gasretortenkohle mit dem Namen Graphit. Dieser vieldeutige Gebrauch des Wortes Graphit ist dem Übelstande zuzuschreiben, daß für diesen Begriff eine genaue Definition fehlt. Zum Beispiel geben gewisse metallische und andere Kohlen, die Berthelot als Graphit bezeichnen würde, keine Striche auf dem Papier, was doch als eine charakteristische Eigenschaft des Graphits angesehen wird; andererseits aber hinterlassen Ruß und einige andere amorphe Kohlen Striche.

Zunächst wird Brodies Entdeckung der Herstellung von „Graphitsäure“ beschrieben. Wenn man fein verteilten Graphit einige Stunden mit Salpetersäure und chlorsaurem Kali erhitzt, den Rückstand auswäscht und diese Behandlung mehrere Male wiederholt, wird der Graphit schließlich in eine gelbe Substanz übergeführt, die Brodie Graphitsäure nannte; Berthelot bezeichnet sie dagegen mit Graphitoxyd. Wenn dieses auf eine genügend hohe Temperatur (ca. 250°) erhitzt wird, so zersetzt es sich unter Feuererscheinung und verwandelt sich in eine tiefschwarze, flockige Substanz, die Berthelot Pyrographitoxyd nannte. Wenn dieser Körper mit der von Brodie angewandten Mischung erhitzt wird, wird er nicht in Graphitoxyd zurückverwandelt, sondern zeigt dann ein Verhalten wie amorpher Kohlenstoff. Wenn Diamant in der

1) Annales de Chimie et de Physique, Serie 3, Bd. XIX, p. 392.

gleichen Weise behandelt wird, so tritt keine Veränderung ein, dagegen wird amorpher Kohlenstoff dadurch in eine braune humusartige Substanz verwandelt, welche in Wasser löslich ist. Auf diese Erscheinungen gründet Berthelot ein Verfahren zur Trennung der verschiedenen Modifikationen des Kohlenstoffs. Eine Mischung von Diamant, Graphit und amorpher Kohle wird zu wiederholten Malen mit dem Oxydationsgemisch behandelt und gewaschen, wodurch schließlich der amorphe Kohlenstoff entfernt wird, und nur Graphitoxyd und Diamant zurückbleibt. Durch Erhitzen wird dann das Graphitoxyd in Pyrographitoxyd übergeführt und dieses dann durch nochmalige Behandlung mit Salpetersäure und chlorsaurem Kali entfernt. Schließlich bleibt nur noch Diamant zurück, falls nicht andere Substanzen, wie z. B. Kieselsäure, zugegen waren.

Die in dieser Weise ausgeführten Untersuchungen des amorphen und graphitischen Kohlenstoffs veranlassen zu dem Schlusse, daß diese beiden Modifikationen des Kohlenstoffs zwei scharf gesonderten Gruppen angehören. Berthelot schlägt vor, für Graphit eine exakte Definition zu schaffen. Er sagt:

„Obgleich es außer diesen Unterschieden noch feinere gibt, solche, welche neue Untersuchungen erfordern würden, erlaubt doch die Art der Analyse, die ich vorschlage, sehr genau die drei Hauptgruppen, welche die Varietäten des Kohlenstoffs umfassen, zu erkennen, und zwar: den Diamant, die amorphen und die graphitischen Arten des Kohlenstoffs. Ich schlage vor, von nun an den Namen Graphit ausschließlich nur für solche Arten des Kohlenstoffs anzuwenden, die ein Graphitoxyd geben. Durch diese Definition wird der Begriff „Graphit“ genau bestimmt sein und nicht mehr, wie früher, zu Vieldeutigkeiten Anlaß geben.“

Entsprechend dieser Definition untersuchte nun Berthelot verschiedene Kohlenstoffarten und konnte bei einigen Spuren von Graphit nachweisen. So fand er, daß in einer Koksprobe nur amorpher Kohlenstoff enthalten war, weil nach sechsmaliger Behandlung mit Brodies Mischung alles mit Ausnahme einiger Silikate in Lösung ging. Eine andere Koksprobe, die geschmolzene Kügelchen von metallischem Aussehen enthielt, ergab nur Spuren von Graphitoxyd.

Metallischer Kohlenstoff, der durch Zersetzung von Kohlenwasserstoffen in einem Porzellanrohr hergestellt war, gab kein Graphitoxyd. Sogar solche Proben, die auf dem Papier Striche hinterließen wie Bleistift, zeigten keine Spur von Graphit.

Retortenkohle ergab auch kein Graphitoxyd; sogar eine Probe, die als künstlicher Graphit bezeichnet wurde, merkwürdig weich war und das Papier wie Graphit färbte, zeigte keine Bildung von Graphitoxyd.

Verschiedene Proben von Anthrazit wurden auch mit negativem Erfolge auf Graphit untersucht. Ruß indessen zeigte Spuren von Graphitoxyd.¹⁾ Berthelot betrachtet nun zunächst die Einwirkung verschiedener Agentien auf Kohlenstoff.

Durch die Hitze allein, d. h. durch Erhitzen des Kohlenstoffs auf Weißglut, entsteht kein Graphit. Ebenso ist bei dieser Temperatur Chlorgas ohne Wirkung.

Als man das Ende eines Stabes aus Retortenkohle im Sauerstoffstrom erhitze und dann noch glühend in Wasser tauchte, erhielt man geringe Mengen von Graphit. Man glaubt, daß diese Bildung dem gemeinsamen Einflusse der Hitze und der Oxydation zuzuschreiben ist.

Berthelot wendet sich nun zu den Umwandlungen der Kohle, die durch die elektrische Erhitzung hervorgerufen werden, und sagt:

„Es ist kein Einfluß mehr des Interesses würdig, als der der Elektrizität. Ich habe nach der neuen analytischen Methode die Kohleelektroden untersucht, die für elektrisches Bogenlicht verwendet werden. Man weiß, daß unter dem Einfluß des elektrischen Stromes die Kohle dampfförmig wird und von dem positiven Pole, der mehr und mehr abnimmt, zum negativen Pole wandert, der sich mit einer schwammigen Masse bedeckt. Ich habe nun diese Masse durch Abkratzen einer großen Anzahl von Kohlen, die zum Leuchten gedient hatten, gesammelt und oxydierend behandelt, wobei ich große Mengen Graphitoxyd erhielt. Dieses Graphitoxyd

¹⁾ Der Verfasser hatte bei seiner Arbeit im Laboratorium, die mit der Fabrikation von Graphit aus amorpher Kohle in Zusammenhang stand, Gelegenheit, die meisten dieser Versuche zu wiederholen, und erhielt dieselben Resultate. Es wurden einige Proben von metallischem Koks untersucht und es zeigte sich, daß sie Spuren von Graphit enthielten. In einem Anthrazit, der aus Kilkenny in Irland stammte, wurden Spuren von Graphit nachgewiesen. Diese Kohle ist merkwürdig rein, sie enthält weniger als 2 % Asche und hat durchaus kein graphitisches Aussehen. Wenn aber eine Probe davon fein zerkleinert und bei niedriger Temperatur vorsichtig verascht wurde, so zeigte die zurückbleibende Asche kleine Graphitteilchen in Form von Schuppen oder Nadeln. Dies ist der einzige Anthrazit, bei dem Graphit nachgewiesen wurde, mit Ausnahme eines sogenannten Anthrazits von Rhode Island (V. St. A.), der sehr aschenreich ist und beträchtliche Mengen Graphit enthält.

und folglich auch dieser elektrische Graphit sind nicht identisch mit dem beim Schmelzen des Kohlenstoffs erhaltenen, noch mit dem natürlichen Graphit.

„Die Bildung dieses elektrischen Graphits findet nicht in gleicher Weise an beiden Polen statt. Nur die negativen Elektroden, die durch den Transport des Kohlenstoffs verdickt waren, haben eine größere Menge Graphitoxyd geliefert, während die positiven Kohlen durch denselben Vorgang kleiner wurden und nur Spuren von Graphit enthielten. Diese sind wahrscheinlich dem Umstande zuzuschreiben, daß der im Lichtbogen befindliche gasförmige Kohlenstoff sich nicht ausschließlich auf der negativen, sondern zum Teil auch auf der positiven Elektrode niederschlägt.

„Die Umwandlung in Graphit indessen erfordert keine vorhergehende Verflüchtigung des Kohlenstoffs. In der Tat wurde gefunden, daß Kapseln aus Zuckerkohle durch einen von 600 Elementen gelieferten Lichtbogen sich an dem negativen Pole zum großen Teil in Graphit verwandelt hatten.“¹⁾

Die hier erwähnten Kapseln waren die, welche Despretz bei seinen Versuchen verwendete.

Die Ergebnisse der nächsten Versuche sind, wenn man auf Einzelheiten verzichtet, die folgenden:

Die Zersetzung von Kohlenwasserstoffen durch Hitze allein liefert amorphen Kohlenstoff.

Bei der Zersetzung von Methan durch den elektrischen Funken wird nur amorphe Kohle mit Spuren von Graphit erhalten.

Bei Zersetzung von Methan durch Chlorgas entsteht amorphe Kohle.

Werden Benzol, Naphtalin und andere Kohlenwasserstoffe bei 280° durch Jod und Chlorwasserstoff zersetzt, so entsteht amorpher Kohlenstoff. Findet dagegen die Zersetzung mit diesen Reagentien bei höherer Temperatur statt, so erhält man beträchtliche Mengen von Graphit, der der elektrischen Varietät gleich erscheint.

Ruß, der durch gemeinsamen Einfluß von Hitze und Oxydation erzeugt wird, gibt nur Spuren von Graphit.

Wird Chlorkohlenstoff durch Hitze zersetzt, so wird Graphit in großen Mengen erhalten, ebenso bei Zersetzung von Schwefelkohlenstoff, obgleich dieser letztere Graphit Papier nicht färbt.

Cyan, durch den elektrischen Funken zersetzt, gibt amorphen Kohlenstoff mit Spuren von Graphit.

¹⁾ Annales de Chimie et de Physique, Serie 3, Bd. XIX.

Erhitzt man kohlen-saures Natron mit Phosphor, so zersetzt es sich unter Bildung von amorpher Kohle und wenig Graphit.

Auf Rotglut erhitztes Natrium reagiert mit Natriumkarbonat unter Bildung einer geringen Menge von gebundenem Kohlenstoff und zum großen Teile von Graphit.

Die Versuche mit Borkarbid und anderen Metallkarbiden sind von solchem Interesse hinsichtlich der späteren Auseinandersetzungen, daß sie ausführlich angeführt werden.

„Borkarbid. Es ist bekannt, daß M. H. Saint-Claire Deville mit dem Namen Bordiamant eine Varietät des kristallisierten Bors bezeichnet hat, welche hart und glänzend ist, und einige Prozent Kohlenstoff eingeschlossen hält. Dieser Kohlenstoff ist leicht zu entfernen, wenn man das Bor in einem Strome trockenen Chlorgases auf Rotglut erhitzt. Ich habe diese Entfernung des Kohlenstoffs bei zwei sehr verschiedenen Temperaturen ausgeführt; einmal bei einer Temperatur, welche etwas niedriger ist als die, bei welcher Glas weich wird, und zweitens bei einer solchen, die der Schmelztemperatur des Porzellans nahe liegt. In beiden Fällen wurde der Kohlenstoff als Graphit nachgewiesen, der in Graphitoxyd überführbar war und nicht die geringste Spur von Diamant enthielt. Der einzige Unterschied zwischen beiden Versuchen war der, daß der bei dunkler Rotglut hergestellte Graphit amorph, dagegen der bei heller Rotglut gebildete kristallisiert war; er ist in dieser hexagonalen Gestalt den Mineralogen ja wohlbekannt.

„Dieser letztgenannte Graphit hatte sich teilweise in einiger Entfernung von der Stelle niedergeschlagen, auf der das Bor gelegen hatte. Diese Erscheinung eines Transportes ist wahrscheinlich der Bildung einer Doppelverbindung, eines Chlor-Kohlenstoff-Bors zuzuschreiben. Einige dieser Kristalle zeigten infolge ungleicher Entwicklung der Kanten in überraschender Weise unter dem Mikroskop das Aussehen von abgestumpften Oktaedern, was einen voreingenommenen Forscher leicht zum Irrtum verleiten konnte. Beobachtet man die Kristalle an Ort und Stelle, d. h. an der Fläche, auf welche sie sich niedergeschlagen haben, so zeigen sie einen Glanz und ein eigentümliches Schillern, daß man auf keine andere Substanz als Graphit schließen kann. Außerdem zeigt sowohl die Gestalt der Kristalle bei näherer Prüfung, als auch ihre Umwandlung in Graphitoxyd, daß ein Zweifel ausgeschlossen ist.

„Eisenkarbid. Es ist bekannt, daß der Graphit sich vom Gußeisen in Form kristallinischer Blättchen trennt. Ich habe auch den im Eisen enthaltenen Kohlenstoff geprüft. Er wird von weißem

Gußeisen durch zwei verschiedene Verfahren getrennt, und zwar: einmal durch Einwirkung von Chlor bei dunkler Rotglut und ferner durch Einwirkung von Quecksilberchlorid (Prozeß von M. Boussingault).

„Der so erhaltene Kohlenstoff wurde in beiden Fällen als ein Gemisch von amorpher Kohle (vorherrschend) und wenig Graphit festgestellt. Es würde interessant sein, zu wissen, ob irgend eine Beziehung zwischen den verschiedenen Eigenschaften des Gußeisens oder des Stahls und der amorphen oder graphitischen Natur des darin enthaltenen Kohlenstoffs besteht.

„Mangankarbid. Herr Caron hatte die Liebenswürdigkeit, mir ein Muster von Kohlenstoff zu geben, das er von metallischem, durch ihn selbst hergestelltem Mangan getrennt hatte. Dieses Muster bestand ausschließlich aus amorphem Kohlenstoff.

„Wenn wir die eben beschriebenen Beobachtungen zusammenfassen, erhalten wir folgendes Resultat:

„Der Kohlenstoff, der durch Zersetzung von Kohlenwasserstoffen durch Wärme abgeschieden wird, enthält keine Spur von Graphit, dagegen der durch Zersetzung von Schwefel- oder Chlorkohlenstoff durch die Hitze oder aus Borkarbid mit Hilfe von Chlor erhaltene eine beträchtliche Menge Graphit. Aus Kohlensäure (in Gestalt von Natriumkarbonat) kann der Kohlenstoff nicht unter so einfachen Bedingungen, die eine sekundäre Reaktion ausschließen, abgeschieden werden. Man hat gefunden, daß dieser Kohlenstoff, mag er durch Phosphor oder durch Natrium abgeschieden sein, auch eine gewisse Menge Graphit enthält. Es ist dies der gleiche Kohlenstoff, der bei unvollkommener Verbrennung, d. h. unter dem gemeinsamen Einfluß der Wärme und der Oxydation, sich aus organischen Verbindungen abscheidet.

„Aus diesen Beobachtungen folgt, glaube ich, daß der Kohlenstoff, der sich aus seinen Wasserstoffverbindungen abscheidet, den Zustand des amorphen Kohlenstoffs vorzieht, während derjenige, der aus seinen Verbindungen mit Chlor, Schwefel, Bor und vielleicht aus Sauerstoff unter Einwirkung von Rotglühhitze freigemacht wird, eine gewisse Neigung für die graphitische Modifikation zeigt. Ich habe bereits auf einen analogen Unterschied aufmerksam gemacht, daß der Schwefel, der aus verschiedenen Verbindungen freigemacht wird, auch verschiedene Modifikationen zeigt.¹⁾ Ich

1) Leçon sur l'isomérisie professée devant la Société Chimique de Paris (Hachette) p. 175.

möchte noch erwähnen, daß der graphitische und amorphe Kohlenstoff nicht eine Verschiedenheit dieses Elementes, welche schon in den Verbindungen vorhanden ist, darstellt, sondern nur verschiedene polymere Modifikationen. Dieselben Betrachtungen gelten, um dies nochmals zu wiederholen, in gleicher Weise vom Schwefel und Phosphor, die beide, aus verschiedenen Verbindungen abgeschieden, verschiedene Modifikation zeigen. Bei diesem Vergleiche zeigen sich außer den Analogien auch gewisse Verschiedenheiten, auf die wir näher eingehen müssen.

„Die verschiedenen Modifikationen des Schwefels zeigen fast dieselbe spezifische Wärme; dasselbe gilt vom gewöhnlichen und vom roten Phosphor. Die Verschiedenheit dieser isomeren Modifikationen desselben Elements ist jedoch nicht so groß, wie die, welche verschiedene Isomere derselben Kohlenwasserstoffverbindung zeigen, zum Beispiel derjenigen, die der Formel $C_{20}H_{16}$ entspricht: Terpentin, Citren, Tereben. Noch größer ist die Verschiedenheit, die zwischen den verschiedenen flüssigen oder festen Polymeren einer bestimmten Kohlenstoffverbindung besteht, so z. B. ebenfalls des $C_{20}H_{16}$. Tatsächlich besitzen alle diese Kohlenstoffverbindungen fast dieselbe spezifische Wärme.

„Gleicher Art sind auch die Verschiedenheiten, die zwischen den verschiedenen Graphiten bestehen, mögen nun diese verschiedenen Graphite vielfache Isomere desselben in gleicher Weise verdichteten Kohlenstoffs darstellen oder mögen sie verschiedenen Verdichtungen desselben Elements entsprechen. Diese Bemerkungen gelten im großen und ganzen auch für die amorphen Kohlenstoffe. Wir haben hier also Beispiele für eine gewisse Art von Isomerie und Polymerie, welche die spezifische Wärme nicht bedeutend verändert.

„Im Gegensatz hierzu hat uns das vergleichende Studium der amorphen, der graphitischen Kohlenstoffe und des Diamants eine andere Art von Verdichtung der Materie enthüllt, tiefer als die gewöhnliche Polymerie, eine Verdichtung, welche Verschiedenheiten der spezifischen Wärme verursacht, gleich derjenigen, die zwischen zwei verschiedenen einfachen Körpern besteht.

„Wir haben festgestellt, daß die drei Hauptformen des Kohlenstoffs, so wie sie sich aus dem Studium der spezifischen Wärmen ergeben, nämlich: amorpher Kohlenstoff, Graphit und Diamant, sich bei dem chemischen Studium der Varietäten des Kohlenstoffs wiederfinden, denen auch bestimmte Klassen von Verbindungen entsprechen. Wenn die Umwandlung all dieser Verbindungen in gewisse gemein-

same Derivate, z. B. Kohlensäure, Kohlenoxyd, Azetylen usw., mit den uns zur Verfügung stehenden Mitteln nicht ausführbar wäre, hätten wir nicht amorphen Kohlenstoff, Graphit und Diamant als drei verschiedene einfache Körper ansehen müssen? Würde dieser Schluß, gestützt auf die Verschiedenheit ihrer Oxydverbindungen, nicht noch bekräftigt worden sein durch Anwendung des Dulong-Petitschen Gesetzes bezüglich der spezifischen Wärme?“¹⁾

Arbeiten von
Moissan.

H. Moissan stellte in Verbindung mit seinen Versuchen der Erzeugung von Diamant auch eingehende Untersuchungen der verschiedenen Formen des Kohlenstoffs an. Bei der Prüfung verschiedener Kohlenstoffe, so z. B. des Rußes, ferner des Kohlenstoffs, den er durch unvollkommene Verbrennung von Azetylen erhalten hatte, usw. stellte er ihre Oxydationstemperatur in einem Gemisch von Schwefelsäure und Chromsäure fest, ferner ihre Dichte und die Oxydationstemperatur in Sauerstoff. Er zeigte auf diese Weise die große Verschiedenheit amorpher Kohlenstoffe, ferner deren Polymerisation durch Erhitzen und daß diese Polymerisation von der Erhitzungsdauer abhängig sei.

Seine Analysen zeigen, daß es unmöglich ist, einen vollkommen reinen amorphen Kohlenstoff zu erhalten.

„Wie auch schließlich immer die Darstellung dieser Arten des Kohlenstoffs geschehen mag, langsam oder schnell, in der Kälte oder bei dunkler Rotglut, mag der Kohlenstoff rein oder unrein sein, er hat keine Härte, seine Dichte liegt unter 2 und er ist immer amorph.“²⁾

Bei der Untersuchung des Graphits bedient sich Moissan ebenso wie Berthelot der Brodieschen Reaktion. Da die Art und Weise, wie Moissan diese Reaktion anwendet, die am meisten zufriedenstellende ist, so mag sie hier ausführlich angegeben werden.

Die Salpetersäure wird durch Behandeln von frisch geschmolzenem Kaliumnitrat mit heißer Schwefelsäure unter Anwendung eines großen Überschusses hergestellt. Der getrocknete Graphit wird dann in die Salpetersäure gegeben und nun sorgfältig getrocknetes Kaliumchlorat in kleinen Mengen von Zeit zu Zeit zugefügt. Man wird hierbei beobachten, daß das Kaliumchlorat, sobald es zur Säure gegeben wird, sich sofort löst und eine orange-rote Färbung hervorruft. Kaliumchlorat muß in bedeutend größerer Menge angewendet werden, als das Gewicht des Graphits beträgt. Die

1) Annales de Chimie et de Physique, Serie 4, Bd. XIX, p. 392.

2) Le four Electrique, Paris 1897, p. 69.

Mischung wird dann langsam auf 60° erwärmt und die Erwärmung fortgesetzt, bis die Reaktion vorüber ist, was ungefähr nach 12 Stunden der Fall ist. Man muß Sorge tragen, die Temperatur nicht zu schnell auf 60° zu erhöhen, da dies leicht ziemlich heftige Explosionen verursacht. Nach Moissan muß auch dafür gesorgt werden, daß nicht die geringste Menge organischer Stoffe in die Mischung gebracht wird.¹⁾ Dieses Verfahren wird so oft wiederholt, bis die Graphitprobe vollständig in Graphitoxyd übergeführt ist. Die erforderliche Zahl dieser Wiederholungen ist um so geringer — wie Moissan schreibt —, je mehr jede Feuchtigkeit vermieden wird.

Außer der Anwendung von Brodies Verfahren bestimmte Moissan noch die Verbrennungstemperatur der Graphite in Sauerstoff und ihre Dichte. Die letztere Bestimmung bot große Schwierigkeit, da, wie Moissan fand, es unmöglich war, von einigen Proben die Gase zu entfernen, die augenscheinlich mechanisch festgehalten wurden.

Nachdem Moissan noch zahlreiche natürliche Graphite untersucht hatte, ging er daran, Graphit im elektrischen Ofen zu erzeugen; er beschreibt drei Wege, auf denen sich dieses Resultat erreichen läßt.

1. Amorphe Kohle wird auf eine hohe Temperatur im elektrischen Ofen erhitzt, wobei die Umwandlung in Graphit durch eine „einfache Erhöhung der Temperatur“ erreicht wird. Es wurde z. B. eine Probe von Zuckerkohle mit Chlor gereinigt, in einen geschlossenen Tiegel gegeben und mit einem Lichtbogen von 350 Amp. und 70 Volt 10 Minuten lang erhitzt. Bei der Prüfung fand man, daß sich die Kohle wenig verändert hatte, nur ihre Farbe war grauer geworden. Sie färbte Papier und beim Verreiben verhielt sie sich wie Graphit. Nach der dritten Behandlung mit der oxydierenden Mischung war sie in Graphitoxyd von hellgelber Farbe verwandelt. Dieses entflammte im Sauerstoffstrom bei einer Temperatur von 660° . Die Kohle hatte nach der Behandlung eine Dichte von 2,19. Die Analyse ergab:

1) Verfasser hat gelegentlich seiner Arbeiten im Laboratorium der International Acheson Graphit Company Brodies Reaktion, wie sie von Moissan beschrieben ist, häufig benutzt. Viele Proben Anthrazitkohle wurden in dieser Weise behandelt, aber nur einmal trat eine Explosion ein, so daß also die Untersuchungen gut zu Ende geführt werden konnten, obwohl organische Stoffe in Gestalt der flüchtigen Bestandteile der Kohle entgegen waren.

Kohlenstoff	99,87
Wasserstoff	0,032
Asche	0,110. ¹⁾

2. Von manchen Metallen oder Metalloiden wird bei hoher Temperatur Kohlenstoff in größerer Menge gelöst, als der Sättigung in der Kälte entspricht. Dieser Überschuß scheidet sich beim Erkalten in Form von Graphit aus. Es wurde z. B. Silizium in einem Gebläseofen geschmolzen und Kohlenstoff darin gelöst, der sich beim Erkalten als Graphit abschied. Im elektrischen Ofen dagegen gab, wie Moissan fand, das Silizium keinen Graphit ab, sondern es bildete sich Siliziumkarbid. Der durch Lösen von Kohlenstoff in Silizium gebildete Graphit konnte nur sehr schwer in Graphitoxyd übergeführt werden.²⁾

3. Kohlenstoff wird in oder zusammen mit einer anderen Substanz in Lösung gebracht und dann durch Hinzufügen eines anderen Körpers wieder abgeschieden. Es wird z. B. weiches Eisen und Kohle zusammen im elektrischen Ofen erhitzt, um so eine gesättigte Lösung von Kohlenstoff zu erhalten. Dann werden einige Gramm Silizium in das Bad gegeben. Nach dem Erkalten fand man, daß das Eisen nur wenig gebundene Kohle und keinen Graphit enthielt, aber in der Mitte der geschmolzenen Masse war ein großer Hohlraum, der mit glänzenden, gut ausgebildeten Graphitkristallen ausgefüllt war.³⁾

Ein anderes Verfahren der Herstellung von Graphit wird bei der „Untersuchung des Kohlenstoffdampfes“ beschrieben.

„Bisher war die Bildung von dampfförmigem Kohlenstoff nur im elektrischen Bogen entweder durch Spektralanalyse, oder bei der schönen Azetylen-Synthese von Berthelot beobachtet worden.

„Das Bestehen dieser Verdampfung außerhalb des elektrischen Bogens kann auf folgende Weise bewiesen werden: Bringt man ein Kohlerohr von einem innern Durchmesser von ca. 2 cm in die Mitte eines elektrischen Ofens aus ungelöschem Kalk, der durch einen kräftigen Bogen von 2000 Ampère und 80 Volt erhitzt wird, so sieht man, wie das Innere des Rohres sich rasch mit einem sehr leichten schwarzen Gewebe füllt, welches durch die Kondensation des Kohlenstoffdampfes entstanden ist.

1) Le four Electrique, Paris 1897, p. 86.

2) Ebenda p. 92.

3) Ebenda p. 96.

„Man kann diesen Kohlenstoffdampf auch sichtbar machen, indem man in ein Schiffchen in der Mitte des stark erhitzten Kohle-
rohres kristallisiertes Silizium bringt. Man sieht dann das Silizium
schmelzen; es beginnt zu siedend und der Dampf trifft beim Ent-
stehen auf den Kohlenstoffdampf, der infolge der mächtigen Wärme-
wirkung des Bogens von dem oberen Teile des Rohres kommt.
Zwischen dem Schiffchen und dem Rohr entsteht ein Netz von
feinen Nadeln von Siliziumkarbid. Diese kristallisierte und durch-
sichtige Verbindung wird durch direkte Vereinigung der beiden
Dämpfe gebildet.

„Bei einer sehr hohen in unserem elektrischen Ofen erzeugten
Temperatur kann man also auch außerhalb des Lichtbogens Kohlen-
stoff verflüchtigen.

„Wir erachteten es von Interesse, zu untersuchen, wie dieser
Dampf entsteht. Gewöhnlich geht ein Körper vom festen in
flüssigen Zustand über und nimmt hierauf nach genügender Tempe-
raturerhöhung den gasförmigen Zustand an. Ist nun beim Kohlen-
stoff dasselbe der Fall, oder macht er eine Ausnahme von der
allgemeinen Regel? Folgende Versuche sollen die Frage ent-
scheiden.

„In das Innere unseres elektrischen Ofens, der durch einen
Bogen von 1200 Ampère und 80 Volt erhitzt wurde, brachten wir
einen Tiegel aus sehr reiner Kohle, in welchem ein massiver Deckel
tief und unter leichter Reibung einzufügen war. Dieser kleine
Tiegel befand sich auf einer Kohlenplatte, die auf einem Lager von
gepreßter Magnesia ruhte. Das Erhitzen dauerte 10 Minuten, und
die Hitze war genügend stark, um mehrere hundert Gramm Kalk
und Magnesia zu verflüchtigen.

„Nach dem Erkalten haftete der Deckel, welcher nicht berührt
worden war, nicht an dem Tiegel; die ganze Masse war in Graphit
verwandelt; aber die beiden Oberflächen waren nicht geschmolzen.

„Bringt man ein Kohleschiffchen in ein Rohr aus gleicher
Substanz und erhitzt man das Rohr von oben oder von unten mit
einem oder mehreren kräftigen Lichtbogen, so gelingt es doch nicht,
das Schiffchen an das Rohr anzuschweißen.

„Bei der Wirkung eines Bogens von 1000 Ampère und 80 bis
90 Volt in unserem elektrischen Ofen für Rohre geschieht es häufig,
daß der obere Teil des Rohres, welcher der Hitze des Bogens mehr
ausgesetzt ist, durchlöchert wird, ohne daß die Ränder der Löcher
nach dem Erkalten eine Spur von stattgefundenem Schmelzen
zeigen.

„In einem geschlossenen Kohletiegel erhitzen wir Zuckerkohle mit einem Bogen von 1000 Ampère und 70 Volt. Die Zuckerkohle behält ihre Gestalt bei und zeigte noch die Öffnungen, durch welche die Kohlenwasserstoffe bei ihrer Darstellung entwichen waren. Sie ist vollständig in Graphit übergeführt; auch wenn man die pulverförmige Masse unter dem Mikroskop mit schwacher Vergrößerung untersucht, bemerkt man keine Spur einer Schweißung.

„Erhitzt man unter den gleichen Bedingungen Graphit, Holzkohle oder im Chlorstrom gereinigte Retortenkohle, so findet man nach Beendigung des Versuches nur Graphit, der die Gestalt der betreffenden Kohlenstoffvarietät beibehalten hat, und bemerkt keine Spur eines Schmelzens oder Verschweißens.

„Bei der Untersuchung der zu diesen Experimenten verwendeten, aus möglichst reinem Kohlenstoff hergestellten Elektroden zeigt es sich dann, daß die Spitzen abgerundet und ganz in Graphit übergeführt sind, aber keine Spur geschmolzener Substanz aufweisen. Mit einem Strome von 2200 Ampère und 70 Volt erstreckt sich die Umwandlung bei Elektroden mit 0,05 m Durchmesser auf eine Länge von 15 cm.

„Der Graphit von den Enden der Elektroden gab bei der Analyse folgende Resultate:

Kohlenstoff	99,63
Wasserstoff	0,03
Asche	0,39.

„Vor dem Versuche betrug die Aschenmenge dieser Kohle fast ein Prozent; da aber alle mineralischen Substanzen leichter flüchtig sind als Kohlenstoff, so wurde die Elektrode durch die Verflüchtigung desselben allmählich gereinigt.“¹⁾

Wir werden später sehen, daß die Richtigkeit der Erklärung für die bei diesem Versuche beobachteten Erscheinungen sehr fraglich ist.

Manche natürlichen Graphite haben die Eigentümlichkeit, in sehr charakteristischer Weise aufzuquellen, wenn sie zuerst mit Salpetersäure digeriert und dann auf ca. 200° C. erhitzt wurden.

Wenn eine Probe von Ceylongraphit mit konzentrierter Salpetersäure befeuchtet, dann getrocknet und erhitzt wird, so wächst sein Volumen sehr bedeutend. Einige im elektrischen Ofen erzeugte

1) „Der elektrische Ofen“ von H. Moissan, Deutsch v. Dr. Th. Zettel, Berlin 1897, S. 148—151.

Graphite zeigen dieselbe Eigenschaft. Moissan hat auch hierüber Versuche angestellt und solche quellenden Graphite durch die oben unter 2 beschriebene Methode gefunden. Die besten Resultate wurden mit dem Graphit erhalten, der mit Hilfe des Platins gewonnen worden war.

Moissan faßt die von ihm erhaltenen Resultate in folgender Weise zusammen:

„Nach der Definition von Berthelot bezeichnen wir mit dem Namen Graphit eine meist kristallisierte Modifikation des Kohlenstoffs, deren Dichte nahe 2,2 liegt, und die bei Behandlung mit einem Oxydationsgemisch von Kaliumchlorat und Salpetersäure ein leicht zu erkennendes Graphitoxyd liefert.

„Man findet Graphite an der Oberfläche der Erde und in gewissen Meteoriten und kann sie nach dem Rat Luzis in aufquellbare und nicht aufquellbare Graphite einteilen, je nach ihrem Verhalten bei gelindem Erhitzen mit einer Spur Salpetersäure.

„In einem amerikanischen Pegmatit fanden wir einen Graphit von außerordentlich starker Aufquellfähigkeit. Auch das Eisen aus Orifack und die blaue Erde vom Kap enthielten aufquellende Graphite.

„Graphite, die im elektrischen Ofen durch bloße Temperaturerhöhung erhalten worden waren, zeigten die Eigenschaft des Aufquellens nicht.

„Dagegen besitzen diese Eigenschaft in hohem Grade solche Graphite, die aus flüssigem Metall bei hoher Temperatur, sei es durch verschiedene Löslichkeit, sei es durch eine chemische Reaktion, gewonnen worden waren. Diesen aufquellenden Graphit kann man mit Leichtigkeit im elektrischen Ofen herstellen, indem man Platin in einem Kohletiegel sieden läßt.

„Das Aufquellen dieser Art Graphit ist durch eine plötzliche Gasentwicklung zu erklären.

„Die künstlichen Graphite können amorph oder kristallisiert sein. Ihre Dichte schwankt zwischen 2 und 2,25 und ihre Verbrennungstemperatur im Sauerstoff liegt nahe bei 660°.

„In reinem Zustande enthalten sie keinen Wasserstoff.

„Ein im elektrischen Ofen dargestellter Graphit, der mit keinem Reagens behandelt, sondern nur vorher im Vakuum erhitzt wurde, liefert bei der Verbrennung im Sauerstoffstrom kein Wasser mehr. Dagegen gibt gewöhnliches Gußeisen bei der Behandlung mit ver-

dünnten Säuren wasserstoff- und sauerstoffhaltige Verbindungen, welche bei der Temperatur der dunkeln Rotglut nicht zersetzlich sind.

„Stellt man Graphit im elektrischen Ofen dar, so ist seine Widerstandsfähigkeit gegen Oxydation der Temperatur, welcher er ausgesetzt war, proportional.

„Ein leicht angreifbarer Graphit, wie der Graphit aus Ceylon, kann durch starkes Erhitzen widerstandsfähiger gemacht werden. Diese Tatsache begründet die Existenz mehrerer Arten Graphit entsprechend den verschiedenen Varietäten amorphen Kohlenstoffs.“¹⁾

1) „Der elektrische Ofen“ von H. Moissan, deutsch v. Dr. Th. Zettel, Berlin 1897, S. 102, 103.

II. Darstellung von künstlichem Graphit.

A. Castners Anode für elektrolytische Prozesse.

Castner fand bei Ausarbeitung seines Verfahrens der Herstellung von Chlor und Ätznatron aus Kochsalzlösung, daß die gewöhnlichen Kohleelektroden sehr schnell zerfielen.

„Ich habe durch Versuche nachgewiesen, daß der Zerfall der Elektrodenkohlen, welche als Anoden bei derartigen elektrolytischen Prozessen dienen, hauptsächlich der Oxydation und der Lösung der Elektrodenkohle oder der Kohlenwasserstoffe, welche sich in der Elektrodenkohle vorfinden (und in beträchtlicher Menge als Bindemittel dienen), zuzuschreiben ist, indem Sauerstoff, Chlor und Wasser gleichzeitig auf sie einwirken, und daß diese Oxydation und Lösung wesentlich verringert wird, wenn die Kohle der graphitischen Varietät näher steht.“¹⁾

Das Verfahren besteht darin, daß die beiden Enden der Elektrode mittels Kohlen von sehr großem Querschnitt mit den Kabeln einer Dynamo verbunden werden, deren Leistung genügt, um die Elektrode auf eine sehr hohe Temperatur zu erhitzen. Sie wird zunächst mit Holzkohlenpulver bedeckt, um sie vor der Luft zu schützen, und dann der Strom hindurchgeleitet. Als Stromdichte werden ungefähr 75 Ampère pro cm^2 des Elektrodenquerschnitts angewendet. Die auf diese Weise erzeugte Hitze „ist so groß, daß das leichter flüchtige Material, welches die Kohle enthält, entweicht, während der Rückstand in wenigen Minuten in eine festere Kohle von graphitischem Charakter umgewandelt wird. Hierauf wird der Strom unterbrochen und die Elektrode erkalten gelassen. Sie ist nun fertig zum Gebrauch. Man wird dann finden, daß ihre Dichte abgenommen hat, sie dagegen eine höhere Leitfähigkeit besitzt und weniger leicht durch chemische Reaktionen angreifbar ist, als die gewöhnlich verwendeten Kohlen“.

1) V. St. Patent 572 472, 1. Dezember 1896.

Es mag noch erwähnt werden, daß Castner von einer abnehmenden Dichte der auf diese Weise behandelten Elektroden spricht und in seinem Anspruch wieder darauf hinweist. Es ist unmöglich, daß eine Elektrodenkohle, die in Graphit verwandelt wurde, eine geringere Dichte haben soll, als die ursprüngliche amorphe Kohle, denn gerade eine der charakteristischsten Eigenschaften der graphitischen Form der Kohle ist ihre hohe Dichte. Castner hat offenbar keine weiteren Untersuchungen betreffs seiner Erfindung angestellt, als in seinem Patent beschrieben sind. Er benutzte ein etwas rohes und kostspieliges Verfahren, um die Elektrodenkohlen, die als Anoden für seinen elektrolytischen Prozeß bestimmt waren, bei einer sehr hohen Temperatur zu brennen.

Verfahren
1 Girard
1 Street.

B. Verfahren von Girard und Street.

Ein Ofen, der für Graphitierung von Kohleelektroden verwendet wird, wurde Girard und Street patentiert. Figur 1 zeigt den Ofen in den Hauptpunkten; *b* ist die Metallwandung der Heizkammer *a*.

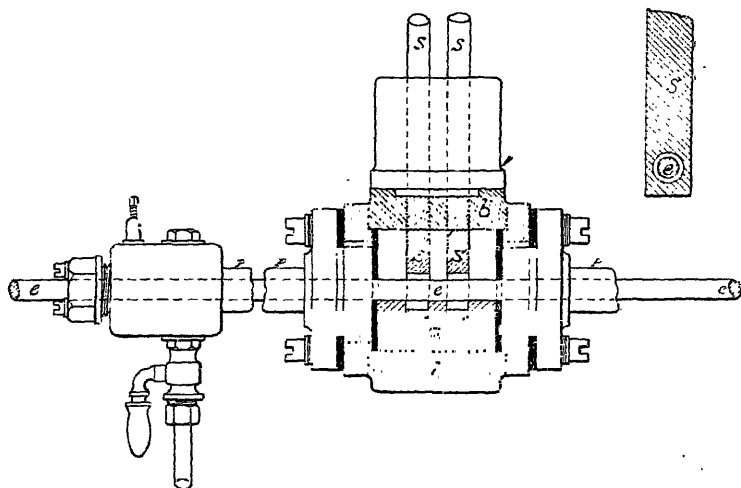


Fig. 1.

Diese hat Öffnungen, durch welche die Kohlen *S* eingeführt werden, und steht in Verbindung mit der Kammer *p*, die zum Einführen und Herausziehen von *e*, der Elektrode, die graphitisiert werden soll, dient. Mit Hilfe einer geeigneten Vorrichtung wird die Elektrode langsam durch die Heizkammer geführt. Der Hahn, der auf der linken Seite der Figur zu sehen ist, gestattet das Einführen verschiedener Gase in die Kammer. Es sind noch andere Öffnungen

vorgesehen, um die Gase abzuleiten und die Heizkammer mit einem Manometer zu verbinden. Damit der Lichtbogen alle Teile der Kohle bestreicht, wird er durch ein magnetisches Feld gezwungen, sich zu drehen. Dieses Feld wird dadurch erzeugt, daß man einen Strom durch geeignete Wicklungen, die sich auf der Außenseite des Ofens befinden, leitet. Durch diese Rotation des Lichtbogens und die longitudinale Bewegung der Elektrode werden alle Teile derselben von dem Lichtbogen berührt und so gleichmäßig erhitzt.

Wenn eine Elektrode in der Längsrichtung zu schnell durch den Ofen bewegt wird, wird der rotierende Lichtbogen auf der Oberfläche der Elektrode eine Schneckenlinie hinterlassen; man wird dann finden, daß diese Linie aus graphitischem Kohlenstoff besteht. Bei geeigneter Geschwindigkeit in der Längsrichtung wird die ganze Oberfläche der Elektrode in Graphit verwandelt.

In einer abgeänderten Form dieses Ofens wird auch granuliertes Material behandelt. In diesem Falle wird die Elektrode durch ein Kohlenrohr ersetzt, in welchem das granuliertes Material sich befindet.

Es wurde festgestellt, daß bei gleicher Stromdichte und gleicher Geschwindigkeit der Bewegung durch den Ofen sich die Fähigkeit der Kohle, in Graphit überzugehen, mit der Mischung ändert, aus der die betreffende Elektrode zusammengesetzt ist. Eine Elektrode, die aus Retortenkohle und Teer als Bindemittel hergestellt ist, ist nach der Behandlung im elektrischen Ofen weniger graphitisch, als eine Elektrode, die 2 % Kieselsäure, Borsäure oder Eisen enthält. Die Art des Gases, in dem die Erhitzung ausgeführt wird, scheint nur geringen Einfluß auf das Resultat zu haben. Kohlenoxyd, Stickstoff und Schwefelkohlenstoff geben gleiche Resultate. In Wasserstoff scheint die Umwandlung leichter vor sich zu gehen.

Wenn die Elektroden in der eben beschriebenen Weise behandelt werden, verflüchtigen sich die Verunreinigungen oder werden in Karbide übergeführt, die einen hohen Kohlenstoffgehalt haben und durch Säuren sehr schwer angegriffen werden.

Man fand, daß die elektrische Leitfähigkeit der Elektroden im Verhältnis von 1:4 zunahm und auch die Wärmeleitfähigkeit in demselben Verhältnis wuchs. Die Beständigkeit gegen den Zerfall in geschmolzenem Alkali war auch bedeutend größer geworden. Eine gewöhnliche Elektrode hatte vor der Behandlung im elektrischen Ofen eine Dichte von 1,98, nach der Behandlung eine solche von 2,6, und der Gehalt an Kohlenstoff, der in Graphit umgewandelt war, betrug 85 %. Eine andere Elektrode hatte nach der Behandlung eine Dichte von 2,36 und enthielt 80 % Graphit. Diese Unterschiede

beruhen darauf, daß das Verhältnis der behandelten Masse zu der Geschwindigkeit, mit welcher die Kohle durch den Ofen bewegt wird, nicht immer dasselbe ist.¹⁾

Girard und Street waren augenscheinlich bei Ausarbeitung ihres Verfahrens von der allgemein bekannten Tatsache geleitet worden, daß die Enden zweier Kohlen, zwischen denen ein Lichtbogen überspringt, in Graphit verwandelt werden, und konstruierten so in sehr sinnreicher Weise den eben beschriebenen Ofen. Es ist bemerkenswert, daß Street in seiner Schrift auf den Einfluß geringer Beimengungen von Kieselsäure, Borsäure oder Eisen aufmerksam macht: Es erhöht sich durch Hinzufügen dieser Körper die Fähigkeit der Kohle, Graphit zu bilden, bei gleicher Schnelligkeit der Bewegung durch den Ofen und gleicher Stromdichte. Street will damit offenbar sagen, daß bei einer bestimmten, für Erhitzung der Kohle verwendeten Wärmemenge die in Graphit umgewandelte Masse größer ist, wenn diese fremden Beimengungen zugegeben werden, oder, was dasselbe ist, daß, wenn diese Substanzen nicht zugesetzt werden, die Umwandlung in Graphit mehr Zeit oder eine höhere Temperatur erfordert.

Die Behauptung, daß diese in der Kohle enthaltenen fremden Substanzen während des Prozesses nicht verflüchtigt, sondern in Karbide verwandelt werden, die einen sehr hohen Gehalt an Kohle besitzen, dürfte nicht richtig sein. Karbide werden ohne Zweifel dabei gebildet, aber Moissans Versuche zeigen, daß zwar manche Körper bei hoher Temperatur die Eigenschaft haben, beträchtliche Mengen Kohlenstoff in Lösung zu halten, sich dieser aber beim Erkalten als Graphit abscheidet.

Die sehr hohe Dichte, die diese in Graphit umgewandelten Kohlen ergeben haben, ist schwer zu erklären. Während amorphe Kohlen und Graphite sich sehr in ihrer Dichte unterscheiden, ist überhaupt nicht bekannt, daß die letzteren eine so hohe Dichte, wie 2,6, erreichen. Der höchste Wert für die Dichte des natürlichen Graphits beträgt 2,3, daher ist es wahrscheinlich, daß der Wert 2,6 der Gegenwart spezifisch schwerer Verunreinigungen in der Kohle zuzuschreiben ist.

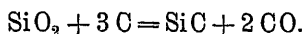
Das Verfahren von Girard und Street wird in den Werken der Société Anonyme Le Carbone, Levallois-Perret, bei Paris angewendet.

1) Diese Beschreibung des Verfahrens von Girard und Street ist einem Vortrage entnommen, der von Street vor der Société Internationale des Electriciens gehalten wurde. Siehe „Manuel d'Electrochimie“ v. H. Becker, Paris 1898, p. 447—458.

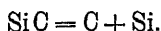
C. Verfahren von Acheson.

1. Zersetzung des Siliziumkarbids.

Bei den ersten Versuchen der Darstellung von Carborundum im elektrischen Ofen beobachtete Acheson, daß in den Teilen des Ofens Graphit erhalten wurde, in denen die Temperatur sehr hoch war. Carborundum wird dargestellt, indem man einen elektrischen Strom durch einen Kern aus granulierter Kohle fließen läßt, der von einer Mischung von 60 Teilen Sand und 36 Teilen gepulverter Kohle umgeben ist. Die Bildung des Carborundums vollzieht sich nach folgender Gleichung:



Wenn die in dem Kern entwickelte Wärme so groß ist, daß die Temperatur einen bestimmten Punkt überschreitet, so findet man eine mehr oder weniger dicke Schicht Graphit zwischen dem Kern und den Carborundumkristallen. Acheson fand, daß dieser Graphit eine kristallinische Struktur hatte, die gleich der des Carborundums war, daß er mithin durch Zersetzung des Carborundums gebildet worden war, entsprechend folgender Gleichung:



Das Silizium verdampfte, und der Dampf schlug sich entweder in den inneren Teilen des Ofens nieder, oder entwich in die Luft und verbrannte zu SiO_2 . Der Kohlenstoff blieb zurück und behielt genau die Gestalt des Carborundums, durch dessen Zersetzung er entstanden war, indem sich ein Graphitskelett der Kristalle bildete. Dieser Versuch kann leicht ausgeführt werden, wenn man Carborundumkristalle in granulierten Kohle bettet, die letztere mit einer Mischung von Sand und Koks bedeckt, um die Wärmestrahlung zu verringern und die Kohle vor Oxydation zu schützen, und dann einen Strom durch die Kohle leitet, um sie auf eine hohe Temperatur zu erhitzen. Wenn die Carborundummenge genügend groß ist, wird man bemerken, daß die Flamme des entweichenden Kohlenoxydgases durch Siliziumdampf gelb gefärbt ist. Beim Öffnen des Ofens muß man die granulierten Kohle sorgfältig entfernen, um eine Zerstörung des von dem Carborundum herrührenden Graphitskeletts zu vermeiden, da dieses sehr zerbrechlich ist. Wenn dies gelingt, wird man sehen, daß die eingebettete Masse noch die ursprüngliche Form bis in die kleinsten Einzelheiten behalten hat, jetzt aber ganz aus Graphit besteht.

Wenn man Moissans Versuch, bei dem er Carborundum durch Einwirkung von Siliziumdampf auf Kohledampf herstellte, mit den Versuchen Achesons vergleicht, sieht man klar, daß sie einander

widersprechen. Man kann vielleicht annehmen, daß bei Moissans Versuch Luft in das Rohr eintrat und der Sauerstoff sich mit dem Kohlenstoff unter Bildung von Kohlenoxyd verband. Dieses wurde dann vom Silizium reduziert, wodurch Kohlenstoff frei wurde, der sich mit dem Silizium verband und das feine Netzwerk von Carborundumkristallen bildete.

2. Herstellung von reinem Kohlenstoff.

Acheson untersuchte den in der eben beschriebenen Weise dargestellten Graphit und fand, daß derselbe außerordentlich rein war. Er erkannte gleich, daß er hierdurch ein vorzügliches Verfahren in der Hand hatte, sehr reinen Kohlenstoff herzustellen. Dieses Verfahren wurde patentiert und war das erste einer Reihe von Patenten, welche Achesons Verfahren der Herstellung von künstlichem Graphit schützen.¹⁾

Manche Kohlenarten können infolge der Verunreinigungen, die sie enthalten, für verschiedene Zwecke nicht gebraucht werden. Es ist zwar möglich, einige dieser Verunreinigungen, z. B. Kohlenwasserstoffe, durch Erhitzen in einer Retorte zu entfernen, doch bleiben noch immer die Verunreinigungen zurück, die die Asche der Kohle bilden, z. B. Kieselsäure, Tonerde, Eisen usw. Wird dagegen die Kohle auf eine hohe Temperatur erhitzt, was sich leicht mit Hilfe des elektrischen Stromes erreichen läßt, so werden alle diese Substanzen durch Verdampfen entfernt. Die Reinheit der Kohle wird von der Erhitzungstemperatur und der Dauer der Erhitzung abhängig sein. Das durch Patent geschützte Verfahren besteht darin, Kohlematerial irgend welcher Art, granuliert, auf eine so hohe Temperatur zu erhitzen, daß die darin enthaltenen Verunreinigungen verdampfen. Abgesehen davon, daß auf diese Weise Kohle in Graphit umgewandelt werden kann, hat dieses Verfahren noch deshalb Wichtigkeit, weil es dadurch möglich ist, die reinste bisher bekannte Form des Kohlenstoffs zu erzeugen. Nach anderen Verfahren ist es nicht möglich, Kohle von so großer Reinheit zu erhalten. Es wird allerdings z. B. durch eine längere Behandlung mit verschiedenen Reagentien der größte Teil der Aschenbestandteile der Kohle entfernt werden, jedoch werden noch merkliche Mengen, nicht nur von den ursprünglichen Verunreinigungen, sondern auch von den zur Reinigung verwendeten Reagentien, von der Kohle mit großer Beharrlichkeit zurückgehalten werden. Durch den Acheson-Prozeß dagegen erhält man eine Kohle, die ungefähr nur noch 0,03 % Verunreinigungen enthält.

1) V. St. P. 542982, Juli 1895.

3. Darstellung von Graphit.

Das Verfahren der Herstellung von Graphit aus verschiedenem Kohlenmaterial war das Ergebnis einer erschöpfenden Reihe von Versuchen, deren Resultate kurz in folgendem beschrieben sein mögen:

„Wenn Kohlenstoff in der Form, in der er gewöhnlich im Handel und in der Natur vorkommt, durch Erhitzen auf die Temperatur des elektrischen Ofens in reinen Graphit verwandelt werden soll, so müßte es natürlich erscheinen, daß die Ausbeute an Graphit um so größer ist, je reiner der Kohlenstoff ist, der zur Beschickung des Ofens verwendet wird. Dies würde auch der Fall sein, wenn durch die Erhitzung eine direkte Umwandlung der Kohle in Graphit eintreten würde. Ich habe aber festgestellt, daß dies nicht der Fall ist, und daß es für die technische Verwendung unpraktisch wäre, reinen Kohlenstoff stark zu erhitzen, da dann der Gehalt an Graphit nur sehr gering ist. Ich habe ferner gefunden, daß bei der Gewinnung von reinem Graphit aus Kohle eine indirekte Umsetzung eintritt, indem die Bildung von Graphit mehr durch eine Dissoziation der Verbindungen des Kohlenstoffs mit anderen Substanzen, als durch direkte Umwandlung des Kohlenstoffs bewirkt wird. Deshalb muß der Kohlenstoff zunächst eine chemische Verbindung mit anderen Körpern eingehen. So habe ich nachgewiesen, daß bei diesem Verfahren die Ausbeute an Graphit bedeutend zunimmt und ein sehr gutes Produkt erhalten wird, wenn das Kohlematerial eine beträchtliche Menge mineralischer Substanz enthält, oder ihm in einem bestimmten Verhältnis ein oder mehrere Oxyde, wie Kieselsäure, Ton, Tonerde, Magnesia¹⁾, Kalk oder Eisenoxyd, beigemischt werden und dann das Gemenge der im wesentlichen weiter unten beschriebenen Behandlung ausgesetzt wird.“²⁾

Für die praktische Ausführung dieses Patentcs kann ein Ofen von der in Figur 2 abgebildeten Form angewendet werden. Die Figur zeigt einen Längsschnitt durch den Ofen, der aus Steinen aufgebaut ist. Die Elektrodenkohlen 2 sind mit der Stromquelle 1 verbunden und zwischen diesen Elektroden ist der Kern 3 aus

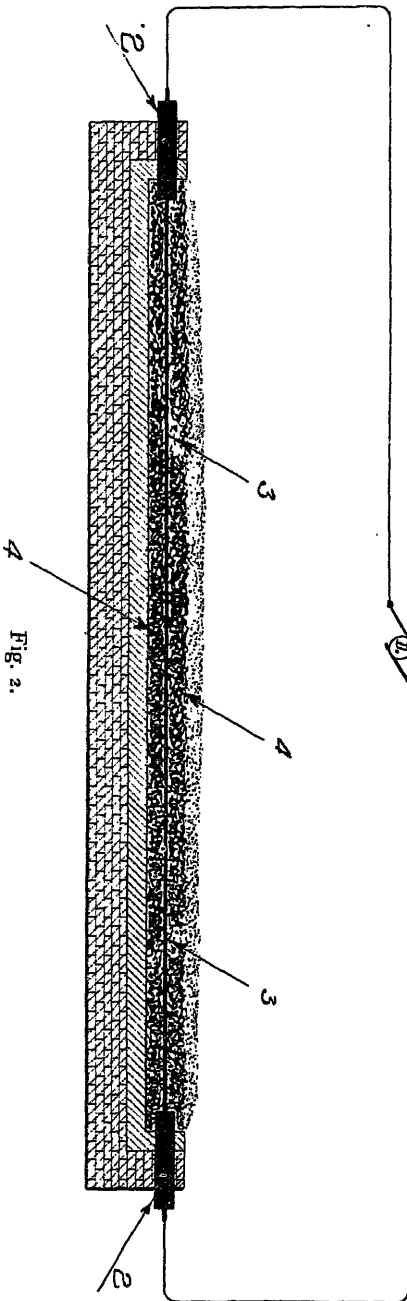
1) Das Wort „Magnesia“ ist ein Irrtum; es muß Mangan heißen. Acheson benutzte für seine Versuche reine Nußkohle und mischte sie mit verschiedenen Substanzen, unter denen alle die oben erwähnten waren, mit Ausnahme von Magnesia. Dagegen hat er Mangandioxyd auch verwendet. Der Gebrauch von Magnesia als karbidbildende Substanz dürfte kaum einen Wert haben, da im elektrischen Ofen ein Magnesiumkarbid nicht erhalten werden kann.

2) V. St. P. 568323, 29. September 1896.

granulierter Kohle. Der Kern ist mit der Mischung 4 umgeben, aus der Graphit erzeugt werden soll. Diese Mischung besteht aus irgend

einem Kohlematerial, z. B. gepulvertem Koks, und einem graphitbildenden Materiale, wie Kieselsäure in Gestalt von Sand. Der Kern des Ofens ist in einer solchen Stärke hergestellt, daß mit dem zur Verfügung stehenden Strome eine Temperatur erreicht werden kann, die nicht nur genügt, um die umgebende Mischung in Carborundum zu verwandeln, sondern auch um diese Verbindung zu zersetzen, wobei Silizium verdampft und der Kohlenstoff als Graphit zurückbleibt. In diesem Ofen wird der Graphit in einer leichten porösen Form gewonnen und hat deshalb einen hohen Widerstand. Nichtsdestoweniger leitet er den Strom genügend gut, so daß ein rationelles Arbeiten des Ofens möglich ist, sobald sich eine gewisse Menge Graphit gebildet hat. Nach dem Erkalten des Ofens werden die Seitenwände abgetragen, die unveränderte Mischung und die Karbide entfernt und dann der Graphit herausgenommen.

Mit Hilfe dieses Verfahrens wird ein ganz vorzüglicher Graphit hergestellt. Derselbe ist nicht kristallisiert, sondern amorph, obwohl er auf den ersten Blick kristallisiert zu sein scheint; das kommt jedoch, wie schon erwähnt, daher, daß er die Gestalt des Karbides beibehält, aus



dem er gewonnen wurde. Der Prozeß ist kostspielig, da ein großer Teil der aufgewendeten Energie für das Verdampfen der karbidbildenden Substanz verbraucht wird. Außerdem ist die Menge des erzeugten Graphits klein im Verhältnis zu der angewandten Mischung. Wenn man die in dem Patent angeführten Mengen anwendet, ungefähr gleiche Mengen von Silizium und Kohle, so beträgt die theoretisch zu erwartende Menge Graphit nach der Reduktion der Kieselsäure und dem Verdampfen des Siliziums nur gegen 30 % der ursprünglichen Mischung. In Wirklichkeit wird die Ausbeute an Graphit noch viel geringer sein.

4. Graphit aus Anthrazitkohle.

Achesons Versuche zeigten, daß eine geringe Menge karbidbildender Substanz die Umwandlung einer großen Menge Kohlenstoff in Graphit bewirken könne, d. h. es braucht nicht so viel von der karbidbildenden Substanz vorhanden zu sein, als theoretisch nötig ist, um den gesamten Kohlenstoff in Karbid überzuführen. Acheson führt dies sehr klar in seinem Patent aus, das er auf sein Verfahren der Herstellung von Graphit aus nicht sinternder Kohle erhalten hat. Die größte Menge des in den Handel kommenden Graphits wird nach diesem Verfahren erzeugt. Damit der Leser ein richtiges Bild desselben gewinnt, dürfte es am besten sein, die Patentschrift teilweise wörtlich wiederzugeben:

„In meinem Patent Nr. 617979 habe ich ein Verfahren der Herstellung von Gegenständen, welche einen Gehalt an Graphit in gewünschter Höhe haben, beschrieben und unter Schutz gestellt. Ich benütze dafür amorphen Kohlenstoff und mische denselben mit einem Materiale, das imstande ist, eine Verbindung mit Kohlenstoff einzugehen; außerdem wird noch ein besonderes Bindemittel zugefügt. Aus dieser Mischung werden dann die Gegenstände geformt und auf eine hohe Temperatur erhitzt. Je nach der gewünschten Höhe des Graphitgehaltes wird die Dauer der Erhitzung und auch sonst die Arbeitsweise verändert.¹⁾

„Bei der Ausführung dieses Verfahrens verwendete ich, wie beschrieben, amorphe Kohle und fügte dazu solche Verunreinigungen, die sich mit dem Kohlenstoff chemisch binden konnten, und zwar so viel, als für die Bildung der gewünschten Menge Graphit für nötig erachtet wurde. Durch die Erhitzung findet nun eine chemische Vereinigung der Verunreinigungen mit Kohlenstoff, darauf Dissoziation und Vereinigung mit neuen Kohlenstoffmengen in fortschreitender

1) Dieses Verfahren wird später geprüft werden.

Weise statt. Hierdurch erfolgt eine Umsetzung von mehr und mehr Kohle in Graphit. Der Gehalt der so behandelten Gegenstände an Graphit ist abhängig von der Art und der Menge der beigegebenen Verunreinigungen. Ferner hängt derselbe, wie ich gefunden habe, von dem Grade der Durchmischung des Kohlenstoffs mit den zugesetzten Verunreinigungen ab. Sogar bei der denkbar besten künstlichen Mischung ist die Umsetzung in Graphit nicht ganz vollständig. Dagegen habe ich die Wahrnehmung gemacht, daß die Erzeugung von Graphit durch die eben beschriebene fortschreitende Reaktion besser gelingt, wenn gewisse Kohlematerialien dazu verwendet werden, in denen die Verunreinigungen schon von Natur aus innig mit dem Kohlenstoff gemischt enthalten sind, indem so die für die Bildung von Graphit notwendigen Bedingungen am besten erfüllt sind. Die Art, Menge, die von Natur aus innige Durchmischung bewirkten, daß ich mit diesen Kohlen bessere Resultate erzielte, als es mir je mit einer künstlichen Mischung gelungen ist. Ich habe dabei gefunden, daß schon ein geringer Prozentsatz dieser auf natürlichem Wege innig vermischten Verunreinigungen eine praktisch vollkommene Umsetzung des gesamten Kohlenstoffs mit Ausnahme des in flüchtigen Verbindungen in der Kohle enthaltenen bewirkt. Ich habe durch Versuch festgestellt, daß eine Anthrazitkohle, die 5,783 % Asche enthielt, die besonders aus Kieselsäure, Tonerde und Eisenoxyd bestand, durch Behandlung nach meinem eben beschriebenen Verfahren in praktisch reinen Graphit übergeführt wurde, und daß der Gehalt an Asche, wie durch Analyse nachgewiesen wurde, sich auf 0,033 % verringert hatte. Man kann im allgemeinen, wie ich gefunden habe, solche Kohlematerialien benutzen, die (gleichwie Anthrazitkohle) in ihren Teilchen, welche Größe dieselben auch haben mögen, weniger karbidbildende Verunreinigungen enthalten, als daß das ganze Teilchen in Karbid übergeführt werden kann. Man kann z. B. für diesen Zweck Braunkohle oder Torf verwenden oder auch andere nicht sinternde Kohlen, einige Arten von Holz oder die daraus erzeugten Kohlen, die einen genügend hohen Prozentsatz Asche enthalten, wie z. B. Weide. Es lassen sich überhaupt alle die Kohlematerialien anwenden, in denen die karbidbildenden Verunreinigungen eine natürliche, gleichartige Verteilung aufweisen und die in diesem natürlichen Zustande verkohlt werden können, ohne daß dadurch die relative Lage des Kohlenstoffs und der beigemischten Verunreinigungen verändert wird. Dies tritt besonders bei einer sinternden, bituminösen Kohle ein, bei der durch die Erhitzung die Metalloxyde sich in tiefere Lagen setzen, wodurch eine ungleiche Verteilung eintritt.

„Meine Erfindung basiert auf den eben beschriebenen Wahrnehmungen und besteht in einem Verfahren, welches die Herstellung eines billigen, technisch reinen Graphits bezweckt. Dieses Verfahren wird später unter Beifügung des Patentanspruches im einzelnen beschrieben werden. Mit Hilfe desselben gelingt es, gewisse Kohlematerialien — wie Anthrazitkohle oder auch, wie schon oben erwähnt, andere nicht sinternde Kohlen, z. B. Weidenholzkohle — in Graphit von durch und durch gleichartiger Zusammensetzung überzuführen.

„Um die Art der Ausführung meiner Erfindung zu erläutern, nehme ich Anthrazitkohle von gewünschter Größe, oder noch besser eine Abfallkohle, die als Anthrazitgrus bekannt ist, und setze diesen einer ausreichend hohen Temperatur genügend lange aus, um die Verunreinigungen zu verdampfen. Bevor jedoch dies erfolgt ist, tritt eine Umsetzung der Verunreinigungen mit dem Kohlenstoff ein, indem sich Karbide bilden und wieder zersetzen, z. B. Siliziumkarbid und Eisenkarbid. Wie oben ausgeführt wurde, sind jedoch die Verunreinigungen nicht in so großer Menge da, daß der gesamte Kohlenstoff zur selben Zeit gebunden, als Karbid, vorhanden sein könnte. Deshalb tritt eine katalytische oder fortschreitende Reaktion ein. Dadurch, daß in diesen Kohlematerialien die Verteilung der Verunreinigungen auf natürlichem Wege erfolgte und praktisch gleichmäßig ist, wird die katalytische Reaktion erleichtert, und es kann praktisch aller Kohlenstoff in die graphitische Form übergeführt werden, bevor schließlich die Verunreinigungen gasförmig entweichen, obwohl nur eine relativ geringe Menge von verunreinigenden Substanzen zugegen ist.

„Für die Ausführung dieses Verfahrens habe ich einen elektrischen Ofen benutzt, in dem das Material vor atmosphärischen Einflüssen geschützt ist und so hoch erhitzt und auf einer solchen Temperatur erhalten werden kann, die genügt, um alle bekannten Elemente außer Kohle zu verflüchtigen. Für diesen Zweck kann der für die Herstellung des Carborundums verwendete wohlbekannte Ofen gebraucht werden. Die zu behandelnde Kohle wird in einem solchen Ofen um den zentralen, leitenden Kern gelegt, der aber besser einen geringeren Durchmesser hat, als man ihn für die Carborundumdarstellung anwendet. Die Enden des Kerns sind in Verbindung mit den gewöhnlichen Elektroden. Wenn nun der Strom durch den Ofen geleitet wird, wird dieser auf eine hohe Temperatur erhitzt, und die dem Kern nahe liegenden Teile der Beschickung reagieren in der gewünschten Weise. Die Temperatur, die hier er-

halten wird, liegt über dem Siedepunkte der in der Kohle enthaltenen Verunreinigungen, denn die Analyse zeigt, daß der Graphit weniger Asche enthält, als der zu seiner Darstellung verwendete Anthrazit oder ein ähnliches Material. Außerdem zeigte auch die spektroskopische Prüfung der während des Versuches entweichenden Dämpfe die Gegenwart von Metallen. Bei diesem Verfahren wird die Hitze, welche die Umwandlung der Kohle in Graphit bewirkt, durch den Strom in der Kohle selbst erzeugt, mag sie nun zunächst in dem leitenden Kern oder in dem umzuwandelnden Materiale entstehen. Die entweichenden Dämpfe rühren von Substanzen her, die einen Teil der angewandten Kohle selbst bildeten. Ich glaube, daß meine

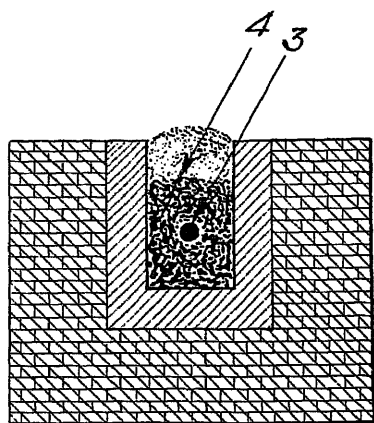


Fig. 3.

Erfindung die erste ist, die eine Umwandlung dieser erwähnten nicht sinternden Kohlen oder anderer näher bezeichneten Materialien in so vollkommener Weise erreicht, wie es für das industrielle Arbeiten wesentlich ist, und zwar mit Hilfe der in diesen Kohlen schon von Natur enthaltenen Verunreinigungen, ohne Rücksicht auf die Art und Weise der elektrischen Erhitzung. Außerdem besteht ein weiterer Vorteil und eine besondere Verbesserung darin, daß die elektrische Hitze in einem Leiter erzeugt wird, dessen Widerstand geringer ist, als der des angewandten Kohlematerials, mit dem er sich in inniger Berührung befindet. Dieser Leiter wird am besten aus Graphit hergestellt (obwohl es möglich ist, auch andere Stoffe anzuwenden).¹⁾ Ein weiterer Vorteil der elektrischen Erhitzung ist die leichte Regulierbarkeit der Temperatur, außerdem läßt sich durch diese Art der Erhitzung die Wärme auf einen größeren Raum ausdehnen, als es mit anderen Hilfsmitteln möglich wäre.²⁾

Einigen Ofen, wie er in der Technik gebraucht wird, zeigen im Längs- und Querschnitt die Figuren 2 und 3. Der Ofen wird aus feuerfesten Steinen gebaut, die die Form von langen, schmalen Mulden haben. An jedem Ende befindet sich eine Elektrode 2, die

1) Siehe Patent Nr. 492767, 28. Februar 1893.

2) V. St. P. 645285, 13. März 1900.

aus 25 Kohlestäben besteht von je 86 cm Länge und 10 cm² Querschnitt; diese Elektroden können mit der Stromquelle verbunden werden. Der Ofen ist mit einem sehr feuerfesten Materiale, z. B. Siliziumkarbid, ausgekleidet, um die Steine, welche durch die in dem Ofen erzeugte Hitze schmelzen würden, zu schützen. Die für die Herstellung von Graphit gewöhnlich benutzte Kohle ist Anthrazit. Diese wird auf Korngröße zerkleinert und der Ofen damit gefüllt, 4. Anthrazitkohle ist ein sehr schlechter Leiter der Elektrizität, und deshalb müssen die Elektroden des Ofens durch einen guten Leiter miteinander verbunden werden. Hierzu verwendet man Kohlenstäbe oder Platten, die miteinander in Verbindung stehen und so einen durch die Ofenbeschickung sich hinziehenden leitenden Kern 3 bilden. Sobald der Ofen mit der Anthrazitkohle gefüllt ist, wird diese mit einer Mischung von Sand und Koks bedeckt, um sie vor der Luft zu schützen. Für einen Ofen von ungefähr 9 m Länge mit einer Beschickung von 50 × 35 cm Querschnitt wird eine Energie von 800 KW aufgewendet. Zuerst ist der Widerstand sehr hoch, daher muß auch eine hohe Spannung angewendet werden. In demselben Maße aber, wie die Temperatur steigt und die den Kern umgebende Kohle in Graphit verwandelt wird, muß die Spannung erniedrigt werden, um den Kraftverbrauch konstant zu erhalten. Um dies leichter bewerkstelligen zu können, wendet man Wechselstrom an; es befindet sich in Verbindung mit dem Umformer ein Induktionsregulator, der die Spannung zwischen 200 und 75 Volt zu verändern gestattet. Die Dimensionen des Ofens sind so gewählt, daß die ganze Charge auf eine so hohe Temperatur erwärmt und auf derselben erhalten werden kann, welche genügt, um eine vollständige Umwandlung in Graphit herbeizuführen. Diese Hitze bewirkt zunächst eine Verdampfung der flüchtigen Bestandteile der Kohle, so daß kurz nach Einschalten des Ofens die entweichenden gasförmigen Bestandteile der Kohle entzündet werden können und mit einer charakteristischen gelben Flamme verbrennen. Wenn die Temperatur steigt, verschwindet diese gelbe Flamme und an ihre Stelle tritt eine blaue Flamme von Kohlenoxyd, das durch die Reduktion der Aschenbestandteile der Kohle entsteht. In diesem Stadium des Prozesses findet die Bildung von Karbiden statt. Wenn der Prozeß weiter fortschreitet, wird die Kohlenoxydflamme wieder gelb gefärbt und zeigt ein reizendes Bandenspektrum, denn jetzt werden die Karbide zersetzt, Silizium und die anderen Metalle entweichen dampfförmig und verbrennen an der Luft. Gleichzeitig werden die Kohlenoxydflammen bedeutend schwächer, denn die Reduktion ist zu Ende und

die Flammen rühren hauptsächlich nur noch von verbrennenden Metall- und Siliziumdämpfen her. Bringt man einen kalten Körper in Berührung mit der gelben Flamme, so wird derselbe mit einem schönen, filzartigen Niederschlage von Kieselsäure bedeckt.

Die Dauer der Erhitzung im Ofen hängt davon ab, in welcher Reinheit der Graphit hergestellt werden soll. In der Technik wird für die meisten Zwecke nur ein Graphit gewünscht, der nicht mehr als 10 % Asche enthält; für manche Zwecke jedoch wird ein viel reinerer Graphit gefordert und, um einen solchen zu erhalten, die Erhitzung des Ofens so lange fortgesetzt, bis nahezu alle Verunreinigungen verdampft sind.

Nach Ausschalten des Stromes wird die unveränderte Mischung Sand und Koks von dem Ofen entfernt, bis die Schicht von Karbid erreicht ist, das sich aus der Mischung über dem Graphit gebildet hat. Der Ofen ist jetzt noch weißglühend. Man läßt ihn nun längere Zeit erkalten, entfernt dann die Karbidschicht und nimmt schließlich den Graphit heraus. Dieser wird von dort in den Mahlraum gebracht, wo er für den Handel in derselben Weise, wie der gewöhnliche Graphit, hergerichtet wird.

5. Graphit aus Petroleumkoks.

Man fand, daß für manche Zwecke ein aus Petroleumkoks hergestellter Graphit mehr geeignet ist, als solcher aus Anthrazitkohle. Das in diesem Falle verwendete Verfahren wird in einem anderen Patent Achesons beschrieben.¹⁾

„Bisher wurde nach den von mir erfundenen und unter Schutz gestellten Verfahren Graphit erzeugt, indem solche Kohle der Hitze des elektrischen Ofens ausgesetzt wurde, der auf natürlichem oder künstlichem Wege karbidbildende Substanzen beigemischt waren. Ich habe nun ein Verfahren gefunden, nach welchem auch eine Kohle, die entweder frei von solchen karbidbildenden Substanzen ist, oder dieselben in ungenügender Menge oder Verteilung enthält, in Graphit umgewandelt werden kann. Die Erfindung ist besonders deshalb wertvoll, weil dadurch Materialien verwendet werden können, die bisher für diesen Zweck nicht benützt werden konnten, sie erleichtert bedeutend die Herstellung eines gleichmäßigen, durchgehends graphitischen Produktes.

„Ich habe gefunden, daß eine vollkommene Umwandlung von amorpher Kohle dadurch erreicht werden kann, daß man auf sie

1) V. St. P. 711031, 14. Oktober 1902.

Metalldämpfe bei der Temperatur des elektrischen Ofens einwirken läßt. Dies ist dadurch zu erreichen, daß Metalle oder Metalllegierungen der Temperatur des elektrischen Ofens ausgesetzt werden, so daß sie sich verflüchtigen und ihre Dämpfe die Kohlenmasse, die die Ofenbeschickung bildet, durchdringen.

„Man kann hierfür verschiedene Arten von amorpher Kohle, welchen Ursprungs auch dieselbe sei, gebrauchen. Ebenso können, um die Umwandlung in Graphit herbeizuführen, verschiedene Metalle oder Legierungen verwendet werden, so z. B. Eisen, Silizium, Titan, Bor oder deren Legierungen. Ich werde nun meinen Prozeß beschreiben, bei dem ich amorphe Kohle anwende, die durch Destillation von Petroleum hergestellt wird und unter dem Namen „Petroleumkoks“ bekannt ist. Als metallisches Agens wird Eisen benützt.“¹⁾

Der für dieses Verfahren verwendete Ofen ist derselbe, der schon früher beschrieben wurde; er wird auch auf dieselbe Weise beschickt, doch muß dem Petroleumkoks eine bestimmte Menge Eisenoxyd beigemischt werden.

„Ist die Reaktion beendet — es zeigt sich dies durch eine große Erniedrigung des Widerstandes — und ist der Ofeninhalt erkaltet, so wird die Decke aus Sand und Kohle, die schon teilweise in Siliziumkarbid übergeführt ist, abgehoben und der in weichen Graphit umgewandelte Kohlenstoff aus dem Ofen entfernt.

„Durch die Erhitzung des Ofens wird zunächst das Eisenoxyd, das durch die ganze Kohlenmasse verteilt ist, reduziert. Das metallische Eisen wird entweder in den Hohlräumen zwischen den Kohleteilchen zurückgehalten oder sinkt auf den Boden des Ofens. Steigt die Temperatur weiter, so wird das Eisen dampfförmig und erfüllt allmählich den ganzen Ofen. Auf diese Weise kommt es in innige Berührung mit der ganzen Kohlenmasse und bewirkt, wie ich gefunden habe, bei dieser hohen Temperatur die Umwandlung der amorphen Kohle in Graphit.“

6. Die Herstellung von Graphitgegenständen.

Graphit wird für die Herstellung mannigfacher Gegenstände verwendet, z. B. von Motorbürsten, Bleistiften, Tiegeln usw. Soll für diese Zwecke natürlicher Graphit benützt werden, so muß dieser zuerst mehr oder weniger fein zerkleinert, dann mit einem geeigneten Bindemittel gemischt und in die gewünschte Form gepreßt werden.

¹⁾ V. St. P. 711031, 14. Oktober 1902.

Acheson dagegen hat sich ein Verfahren patentieren lassen, nach welchem solche Gegenstände zunächst aus amorpher Kohle geformt und dann in Graphit verwandelt werden. In dem Patent steht:

„Für das von mir erfundene Verfahren nehme ich zunächst die verschiedenen Rohmaterialien in den für die gewünschten Erzeugnisse erforderlichen Mengenverhältnissen und bringe dann die Mischung entweder durch Druck oder in anderer Weise in die gewünschten Formen. Dann wird je nach Wunsch ein größerer oder kleinerer Teil des Materials in Graphit verwandelt, wobei die Gegenstände ihre Gestalt beibehalten. So wird z. B. amorpher Kohlenstoff, wie Koks, Holzkohle, Ruß oder in anderer Gestalt, in der er in der Natur vorkommt oder künstlich erzeugt wird, auf den gewünschten Feinheitsgrad granuliert oder gepulvert und mit irgend einem Material vermischt, entweder einem Metall, das sich mit der Kohle verbindet, oder auch einem Oxyde oder Salze, das durch den Kohlenstoff reduziert wird, so daß sich dessen Metall mit dem Kohlenstoff verbinden kann. Diesem Gemisch wird noch ein geeignetes Bindemittel zugegeben und dann das Ganze in die gewünschte Form gebracht. Diese Gegenstände werden dann genügend lange einer ausreichend hohen Temperatur unter geeigneten Bedingungen ausgesetzt und dadurch ein größerer oder kleinerer Teil des Kohlenstoffs in Graphit verwandelt. Es wird also die amorphe Kohle, pulverisiert oder granuliert mit einem Metallsalz, wie Eisensulfat, oder einem Oxyd, z. B. Eisenoxyd, Kieselsäure, oder auch einem Metalle in fein verteiltem Zustande; z. B. Eisenfeilspänen, gemengt. Diese Mischung kann entweder trocken oder mit einer Lösung der Salze oder Oxyde ausgeführt werden. Wenn alles gut durchgemischt ist, wird das Gemenge mit Wasser befeuchtet, das ein wenig Zucker, Melasse, Teer, Pech oder ein anderes geeignetes Bindemittel gelöst enthält. Auf diese Weise wird eine Paste gebildet, die leicht durch Pressen oder in anderer Weise in die gewünschte Form gebracht werden kann. Die Gegenstände werden dann im elektrischen Ofen genügend lange einer hohen Temperatur ausgesetzt, wodurch ein Teil des amorphen Kohlenstoffs in Graphit verwandelt wird. Auf diese Weise kann je nach Wunsch ein kleinerer oder größerer Prozentsatz Kohle in Graphit umgewandelt werden. Ich habe gefunden, daß es in manchen Fällen ratsam ist, einen Teil des amorphen Kohlenstoffs unverändert zu lassen, weil ein Gehalt an solchem die Gegenstände fester macht.

„Es ist leicht, einen für diesen Zweck geeigneten elektrischen Ofen zu finden, der auf die gewünschte Temperatur erhitzt werden

kann. Für die Ausführung des Verfahrens habe ich folgenden Weg als den besten erkannt:

„Die Gegenstände werden in fein zerkleinerten Kohlenstoff eingebettet, dem man eine Form von annähernd zylindrischem oder rechteckigem Querschnitt gibt. Um diesen Kohlenstoff legt man dann eine Schicht von granuliertem, amorphem Carborundum, genügend dick, um eine schnelle Wärmeausstrahlung zu verhindern. Die Dimensionen dieses Zylinders aus Kohlepulver werden so gewählt, daß ein Strom hindurchfließen kann, der genügt, um die für die Bildung des Graphits erforderliche Temperatur hervorzubringen. Ich erzeuge also Gegenstände mit mehr oder weniger Graphit, indem ich zunächst die Materialien mische, aus dieser Mischung von amorpher Kohle mit einem Metallsalz oder einem gleichwertigen Materiale die Gegenstände forme und einen Teil der Kohle in Graphit verwandle, wobei die Gegenstände ihre Gestalt behalten.

„Obgleich ich nur erwähnt habe, daß ein Metallsalz, ein Oxyd oder ein Element der amorphen Kohle beigemischt wird, möchte ich mich nicht allein auf die Körper beschränken, die in der Technik unter diesen Namen verstanden werden, sondern ich meine damit alle Substanzen, die durch Kohle reduziert werden und eine chemische Verbindung mit derselben bei der Temperatur, der man sie aussetzt, bilden können. Diese Verbindung wird gleich nach ihrer Bildung zersetzt oder dissoziiert und hinterläßt die Kohle als Graphit. Die Menge Metallsalz, die mit der amorphen Kohle gemischt wird, variiert sehr. Sie ist abhängig von der Art des Salzes, dem gewünschten Grade der Graphitierung, der Art des Verfahrens und von anderen Bedingungen. In einem speziellen Falle, bei der Herstellung von Motorbürsten, verwende ich 97 Teile gepulverte Holzkohle, mische sie mit 3 Teilen Eisenoxyd und forme die Gegenstände aus dieser Mischung. Die erforderliche Stromstärke hängt von einer Anzahl von Faktoren ab; so von der Art des Materials, der Gestalt der Gegenstände usw. Wenn z. B. die Elektroden des Ofens ca. 5 m voneinander entfernt sind und der Kohlezylinder, der die zu graphitierenden Gegenstände enthält, 50 cm Durchmesser hat, so beträgt die erforderliche Energie am Anfang 150 Volt und 300 Ampère. In demselben Maße, wie der Kohlenstoff in Graphit übergeführt wird, wird die Leitfähigkeit eine größere und der Widerstand, und damit auch die Spannung, geringer, während die Stromstärke steigt, bis der gewünschte Grad der Graphitierung erreicht ist. Am Ende des Prozesses beträgt die Spannung 100 Volt und die Stromstärke 7000 Ampère.“¹⁾

1) V. St. P. 617 979, 17. Januar 1899.

7. Die Herstellung von Graphitelektroden.

Eine der charakteristischsten Eigenschaften des Graphits ist seine hohe Widerstandsfähigkeit gegen Oxydation. Er zeigt diese Eigenschaft nicht allein, wenn er in Luft auf eine hohe Temperatur erhitzt wird, sondern auch, wenn er bei niedriger Temperatur einem oxydierenden Einfluß ausgesetzt wird. Die meisten Arten amorpher Kohle z. B. werden angegriffen, wenn sie mit rauchender Salpetersäure erhitzt werden; Graphit bleibt unverändert. Außerdem hat Graphit noch andere Eigenschaften, z. B. seine hohe elektrische Leitfähigkeit, die ihn für den Gebrauch als Elektrode wertvoll macht. Natürlicher Graphit kann für diesen Zweck nicht verwendet werden, denn dazu wäre es nötig, ein Bindemittel anzuwenden, das nicht Graphit ist. Wenn dagegen Elektroden in der üblichen Weise hergestellt und dann völlig in Graphit verwandelt werden, so erhält man ein sehr wertvolles Material.

Die Herstellung der Elektroden geschieht in der sonst üblichen Weise, nur daß eine bestimmte Menge karbidbildender Substanz hinzugefügt wird. Man verfährt folgendermaßen: Der für die Herstellung der Elektroden verwendete Kohlenstoff, Petroleumkoks, wird fein gepulvert, durch und durch mit Pech gemischt und eine geringe Menge karbidbildenden Materials, z. B. Eisenoxyd, in Form von feinem Pulver zugefügt. Die Mischung wird zunächst erhitzt, dann in Gestalt von Blöcken in eine Maschine gegeben, von der sie durch Löcher gewünschter Größe hindurchgedrückt wird. Die Elektroden werden dann in einen gewöhnlichen, für die Herstellung von Elektroden verwendeten Ofen gebracht und gebrannt. Wenn sie aus diesem Ofen kommen, sind sie für die Graphitierung fertig. Hierfür ist es nur nötig, sie im elektrischen Ofen auf eine genügend hohe Temperatur zu erhitzen, bei der das Eisenoxyd reduziert wird und das Eisen verdampft.

Die Bauart der für die Graphitierung von Elektroden benutzten elektrischen Öfen hängt von der Form der Elektroden ab. Die Figuren 4, 5 und 6 zeigen einen Ofen, der für die Herstellung von Elektroden mit rechtwinkligem Querschnitt benutzt wird, im Längs- und Querschnitt. Die Grundfläche des Ofens *a* besteht aus Backsteinen und ist mit einem geeigneten feuerfesten Materiale *h* bedeckt. Die Endmauern *b* sind auch aus Backsteinen gebaut und halten die Elektroden *c*, die aus Kohlenstäben bestehen, welche mit der Kraftquelle verbunden werden können. Der Boden des Ofens *h* wird mit einer ca. 5 cm dicken Schicht granulierter Kohle bedeckt und dann werden die Elektroden *c* in den Ofen in Haufen eingelegt, so

daß sie mit ihrer Längsrichtung senkrecht zur Längsrichtung des Ofens liegen. Diese aus Elektroden gebildeten Haufen sind voneinander durch Zwischenräume getrennt, deren Breite ungefähr $\frac{1}{5}$ der Elektrodenbreite beträgt. Hierauf werden Eisenbleche entlang der

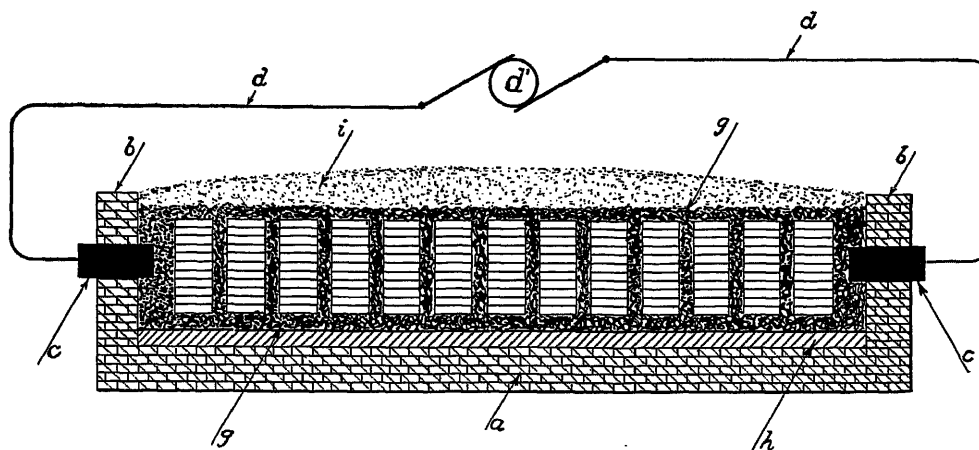


Fig. 4.

ganzen Länge des Ofens in einer Entfernung von 3 cm von dem Ende der Haufen und von den Seitenwänden des Ofens eingesetzt. Auf diese Weise wird eine Art doppelten Kastens gebildet: Der äußere Kasten wird begrenzt von dem Boden des Ofens, den End- und den Seitenmauern, der innere Kasten von dem Boden des Ofens, den Endmauern und den Eisenblechen. Der innere Kasten wird mit granulierter Kohle gefüllt, z. B. mit gemahlenem Koks von ca. 2 mm Korngröße, während der äußere

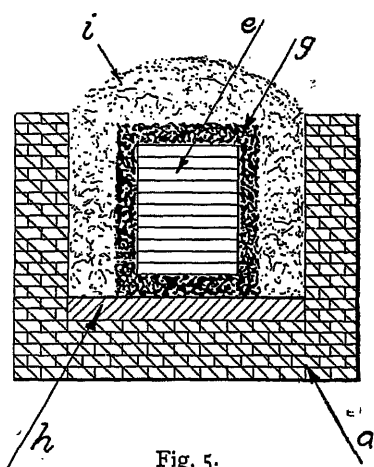


Fig. 5.

Kasten mit einem feuerfesten Materiale *i*, einer Mischung von Sand und gemahlenem Koks, gefüllt wird. In den inneren Kasten wird so viel gemahlener Koks eingefüllt, daß die obersten Elektroden noch mit einer ca. 5 cm dicken Schicht bedeckt sind. Hierauf werden die Eisenbleche entfernt und dann der oberste Teil des Ofens ganz mit einer Mischung von Koks und Sand bedeckt. Der Ofen ist nun für den Betrieb fertig. Ist der Querschnitt der Elektroden kreisförmig

anstatt rechteckig und von kleiner Fläche, so ist die Art des Ofenaufbaus dieselbe, nur daß die Elektroden dann nicht in Haufen angeordnet werden, sondern fortlaufend aneinander stoßen, wie Fig. 6 zeigt.

Der Widerstand des Ofens ist bei Beginn des Erhitzungsprozesses hoch. Es wird hierfür dieselbe elektrische Apparatur gebraucht, wie für die zur Herstellung von Graphit bestimmten Öfen. (Siehe Fig. 7.) Vermittelt eines Induktionsregulators wird die Spannung zuerst auf 200 Volt erhöht und auf diesem Punkte erhalten, bis der Ofen 745 KW verbraucht; dann wird in demselben Maße, wie der Widerstand sinkt, auch die Spannung erniedrigt, so daß der Kraftverbrauch konstant bleibt. Zuerst ist der Wechsel des Widerstandes

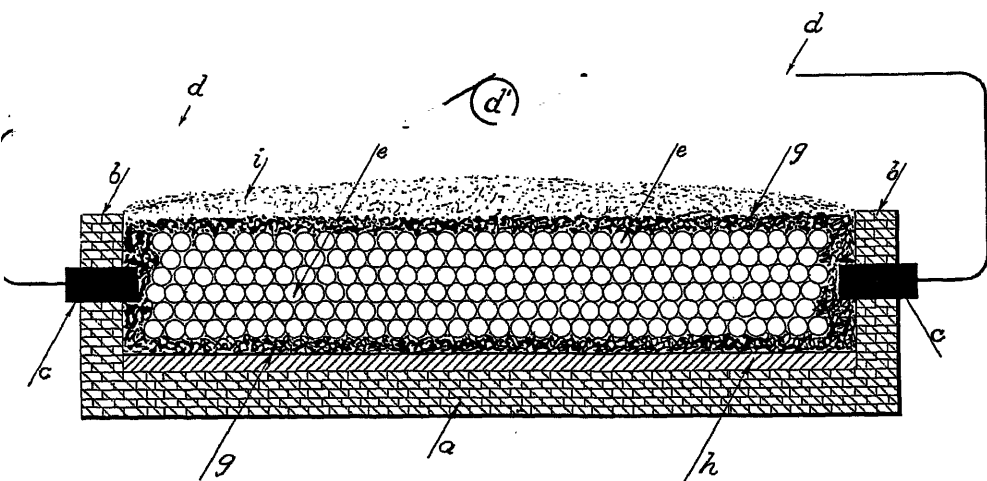
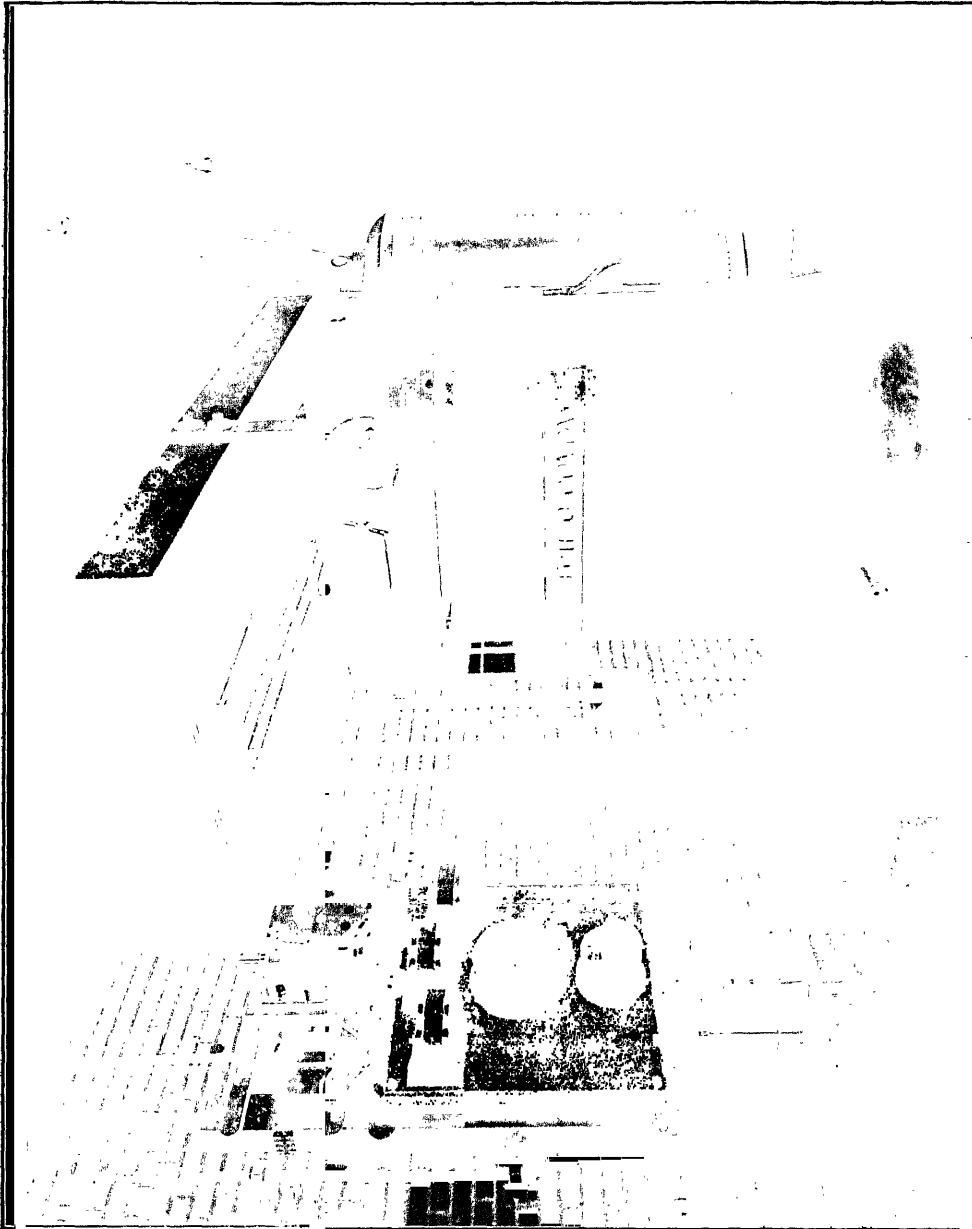


Fig. 6.

sehr groß, aber allmählich wird er geringer, bis er schließlich konstant bleibt. Wenn dies eintritt, ist die Umwandlung in Graphit vollendet. Eine typische Widerstandskurve eines Elektrodenofens zeigt Fig. 8.

Die Theorie des Elektrodenofens von Acheson ist einfach. Es soll eine bestimmte Menge von Elektroden auf eine bestimmte Temperatur erhitzt werden, um sie zu graphitieren. Zu diesem Zwecke muß eine bestimmte Menge elektrischer Energie in Wärmeenergie in dem Ofen umgewandelt werden. Diese Hitze wird in verschiedener Weise verbraucht: erstens, um die Elektrodenmasse auf die bestimmte Endtemperatur zu erhitzen, ferner um Karbide zu bilden, um diese Karbide zu zersetzen und die karbidbildenden Substanzen zu verdampfen; dann, um die Wärme zu ersetzen, welche von den die Beschickung umgebenden Ofenteilen absorbiert wird, und die durch

Strahlung verloren geht. Es ist Sache des Versuches, die Masse Elektroden zu bestimmen, die auf diese Weise ökonomisch behandelt



werden kann. In demselben Maße, wie die Temperatur des Ofens wächst, wachsen auch die Verluste durch Strahlung, und je größer

der Ofen ist, um so länger dauert es, um die gewünschte Temperatur zu erhalten, so daß schließlich ein Punkt erreicht wird, über den hinaus eine Zunahme der Dimensionen nicht mehr ökonomisch ist. Bei diesen Betrachtungen muß auch der Widerstand des Ofens mit in Rechnung gezogen werden. In dem Ofen kann eine bestimmte Energiemenge entwickelt werden; wenn sein Widerstand sehr klein ist, wird ihn ein sehr starker Strom bei niedriger Spannung durchfließen. In der Technik ist die Anwendung von sehr starken Strömen unrationell wegen der dann erforderlichen großen Dimensionen der Leitungen. Im allgemeinen ist es notwendig, Wechselstrom zu verwenden, damit die Spannung in ökonomischer Weise reguliert werden kann. Bei Anwendung von sehr starken

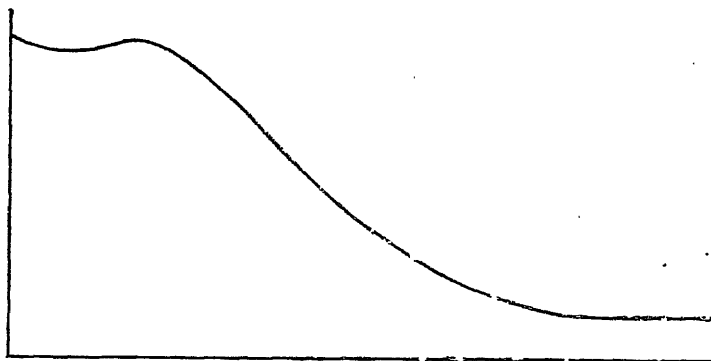


Fig. 8.

Wechselströmen aber werden die Verluste durch Selbstinduktion in den Leitungen auch groß sein. Diese können zwar durch Ineinander-schachteln der Schienen, die den Strom vom Transformatorraum zu den Öfen führen, bedeutend verringert werden; bei sehr starken Strömen lassen sich aber auch durch diese Vorsicht große Verluste nicht vermeiden. Bei Graphitierung von Elektroden mit rechtwinkligem Querschnitt würde der Widerstand des Ofens bald sehr niedrig werden, wenn die Elektroden miteinander in Berührung wären. Aus diesem Grunde wurde der Ofen in der oben beschriebenen Weise gebaut, indem die Elektroden in Haufen angeordnet und diese durch granulierten Koks getrennt wurden, der immer einen viel höheren Widerstand hat, als die Elektroden. Man kann, wenn der Ofen in Betrieb ist, sehen, daß die Wärmeenergie hauptsächlich in der granulierten Kohle erzeugt wird; welche die Elektroden trennt und sie erhitzt. Bei Elektroden von kreisförmigem Querschnitt ist der Fall ein anderer, denn da ist die Berührungsfläche zwischen den einzelnen

Elektroden sehr gering und der Übergangswiderstand hoch genug, um den Widerstand des Ofens für den praktischen Betrieb genügend hoch zu machen.

Bei dem Bau eines Elektrodenofens hängt die Größe seines Querschnitts, seine Länge und die Größe des Raumes zwischen den Elektrodenhaufen (wenn die Elektroden einen rechtwinkligen Querschnitt haben) teils von der zur Verfügung stehenden Energie ab, teils von den Grenzen, zwischen denen die Spannung verändert werden kann. Es mögen W die Watt, E_1 das Maximum, E_2 das Minimum der zur Verfügung stehenden Spannung sein; ferner R_1 der Widerstand des Ofens bei Beginn des Prozesses und R_2 der Widerstand, wenn die Elektroden durch und durch graphitisiert sind. Dann müssen für einen guten Arbeitsnutzeffekt folgende Gleichungen erfüllt sein:

$$R_1 < \frac{E_1^2}{W},$$

$$R_2 > \frac{E_2^2}{W}.$$

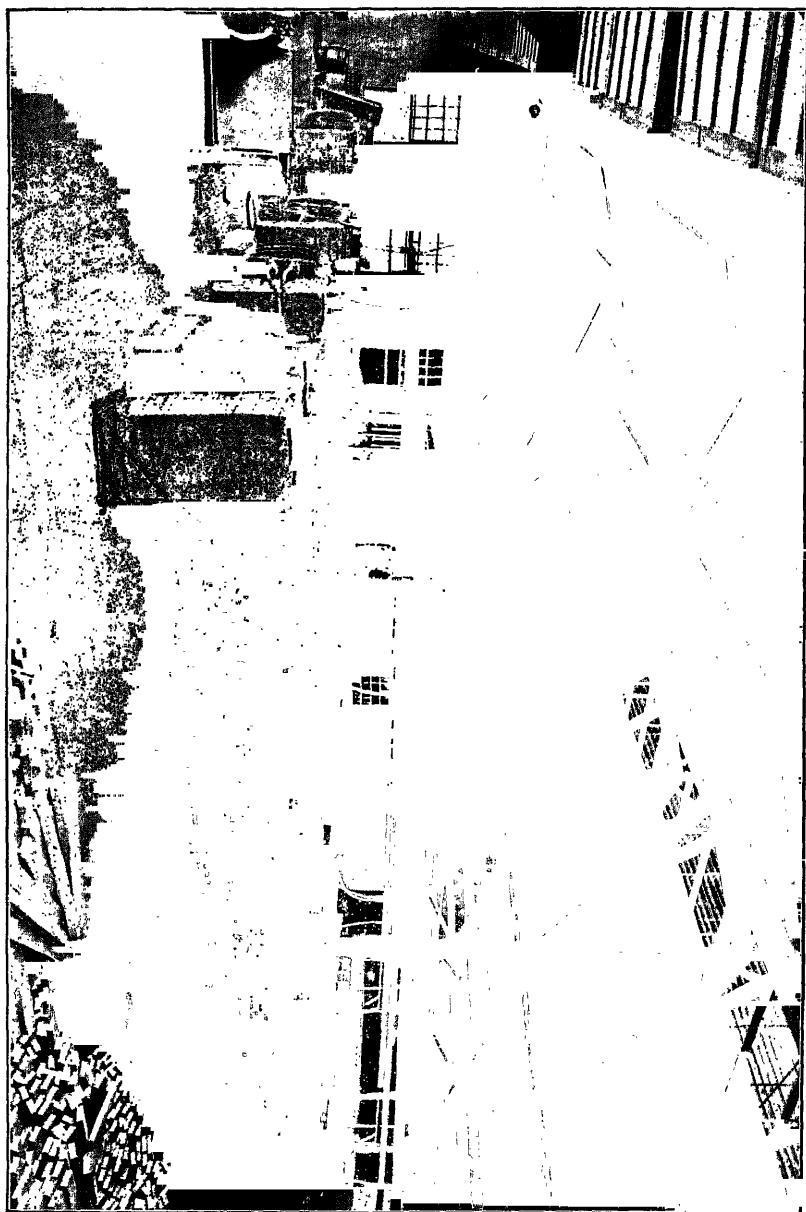
Wenn man allein diese Gleichungen betrachtet, müßte man den Ofen unbegrenzt groß bauen können; man erreicht jedoch bald eine Grenze, über die hinaus ein weiteres Vergrößern des Ofens nicht mehr ökonomisch ist. In demselben Maße, wie die Größe des Ofens wächst, wächst auch die ausstrahlende Oberfläche, die Verluste durch Strahlung werden größer und mithin die Leistung geringer. In anderer Weise kann man die Leistung erhöhen, wenn man die Energie steigert, denn in diesem Falle wächst die strahlende Oberfläche nicht proportional der entwickelten Energie.

Die gleichen Betrachtungen gelten auch für den Ofen, der zur Herstellung von Graphit aus Anthrazit dient. Nachstehende Abbildung (Fig. 9), welche ich Herrn Orrin E. Dunlap in Niagara Falls verdanke, zeigt eine Ansicht der Elektrodenöfen.

8. Eigenschaften des nach dem Achesonverfahren hergestellten Graphits.

Nach einem Gutachten Berthelots zeigt der nach Achesons Verfahren hergestellte Graphit, daß die Umwandlung des Kohlenstoffs in Graphit eine vollständige ist. Es soll damit allerdings nur gesagt werden, wenn eine Probe des Graphits, mag dieser von einer Elektrode genommen oder aus Anthrazit hergestellt sein, mit dem oxydierenden Gemische von chlorsaurem Kali und Salpetersäure behandelt wird, so ist die Oxydation in Graphitoxyd vollkommen, und es wird keine Spur amorpher Kohle gefunden. In betreff dieser Frage mag

Fig. 9.



auf einen Gegenstand hingewiesen werden, der vom Verfasser anderswo behandelt wurde.¹⁾ Während Berthelots Definition des Graphits, als einer Kohle, die durch Oxydation bei niedriger Temperatur

¹⁾ Journal of the Franklin Institute, November 1902.

Graphitoxyd liefert, vom chemischen Standpunkt vollkommen erschöpfend ist, genügt sie doch nicht in allen Fällen für die Praxis; z. B. sagt Berthelot selbst, daß es einige Arten von Kohlenstoff gibt, auf die diese Definition paßt, die aber Papier nicht schwärzen.

Es wurden zwei Kohlenelektroden unmittelbar nebeneinander in den elektrischen Ofen gelegt. Die eine war aus Ruß, die andere aus Petroleumkoks mit ca. 2 % Eisenoxyd hergestellt. Nach der Behandlung im elektrischen Ofen wurden sie untersucht, wobei folgende Resultate erhalten wurden:

Elektrode aus Rußkohle.

Zeigt nicht das gewöhnliche Aussehen der Graphitierung. Die Farbe der Kohle ist unverändert. Bei einem Versuch, sie mit dem Messer zu schneiden, zeigte sich die Kohle hart und spröde. Sie schwärzt kaum das Papier und wird beim Reiben nicht glänzend.

Dichte 2,05.

Bei dem Gebrauch als Anode für Elektrolyse von Schwefelsäure tritt sehr schneller Zerfall ein.

An der Luft zu heller Rotglut erhitzt, verbrennt sie verhältnismäßig leicht. Bei einem quantitativen Versuche wurde gefunden, daß die Oxydation ca. 100 % größer war, als bei der Elektrolyse aus Petroleumkoks.

Bei Behandlung mit dem oxydierenden Gemische von Kaliumchlorat und Salpetersäure wird die Probe in Graphitoxyd übergeführt.

Elektrode aus Petroleumkoks.

Hat ein glänzendes, graphitisches Aussehen, läßt sich leicht mit dem Messer schneiden. Wird beim Reiben glänzend und färbt Papier wie Bleistift.

Dichte 2,20.

Beim Gebrauch als Anode für Elektrolyse von Schwefelsäure ist der Zerfall viel langsamer, als bei der Elektrode aus Rußkohle.

Verbrennt bei heller Rotglut an der Luft nur schwer.

Bei Behandlung mit dem oxydierenden Gemische von Kaliumchlorat und Salpetersäure wird die Probe in Graphitoxyd übergeführt.

Nach Berthelots Definition sind beide Proben Graphit; man sieht jedoch, daß sie in jeder Hinsicht verschieden sind, mit Ausnahme ihrer Eigenschaft, Graphitoxyd zu bilden. Die Definition des Wortes Graphit läßt Eigenschaften erwarten, die die Rußprobe nicht besitzt, ihre Dichte ist niedriger, als die gewisser Kohlenstoffarten, die kein Graphitoxyd bilden. Wenn man die Arbeiten der zahlreichen Forscher und deren Resultate betrachtet, muß man immer daran denken, daß trotz der Berthelotschen Definition des Wortes Graphit diese Bezeichnung in der Technik noch zweideutig ist. Acheson z. B. würde die oben erwähnte Probe aus Ruß nicht als Graphit

bezeichnen, denn sie besitzt keine der charakteristischen Eigenschaften des letzteren, und bei allen seinen früheren Arbeiten wurden seine Versuche zu dem Zwecke angestellt, Substanzen solcher Art zu erhalten, wie sie durch Ceylongraphit als typisches Beispiel repräsentiert werden. Das Wort Bleistift (obwohl es zu verwerfen ist, da es den alten Irrtum, die Verwechslung des Graphits mit Blei, veranlaßt) läßt bestimmte Eigenschaften erwarten, die sehr wichtig für einen Graphit sind, wie er allgemein im Handel gefordert wird. Diese Bezeichnung sollte nur für solche Graphite benützt werden, welche auch alle die Eigenschaften besitzen, die so wünschenswert für verschiedene Industrien sind. Es ist indessen zu fürchten, daß die Mühe vergebens ist, eine beschreibende Nomenklatur für die verschiedenen Kohlenstoffarten zu finden, denn die Verschiedenheit der Formen, in denen amorpher Kohlenstoff und Graphit vorkommen, scheint unendlich groß zu sein. Ebenso sind die Ausdrücke, die dafür gebraucht werden, um die Arten des Kohlenstoffs, welche Graphitoxyd bilden, von denen zu unterscheiden, die das nicht tun, nicht zweckentsprechend, nämlich „Amorpher Kohlenstoff“ und „Graphit“. Eine große Anzahl von Graphiten sind völlig amorph, während manche von den im elektrischen Ofen dargestellten Sorten kristallinische Struktur aufweisen. Der durch Zersetzung von Siliziumkarbid erzeugte Graphit z. B. erscheint in feinen Kristallen, ist aber tatsächlich amorph. Diese Abschweifung geschieht in der Absicht, um dem Leser zu zeigen, daß Acheson bei seinen Arbeiten vor allem das Ziel vor Augen hatte, einen Graphit zu erzeugen, der alle die Eigenschaften aufweist, welche der im Handel vorkommende Graphit besitzt, und nicht nur die Eigenschaft, Graphitoxyd zu bilden.

Wenden wir uns zu den einzelnen Graphiten, welche nach den verschiedenen Verfahren Achesons erzeugt wurden, so werden wir auch verschiedene Eigenschaften bemerken. Die Graphite, die in der Weise erzeugt wurden, daß die Erhitzung bis zum Verdampfen der karbidbildenden Substanzen fortgesetzt wurde, scheinen unveränderlich quellende Graphite zu sein. Der Verfasser fand, daß dies bei Graphiten der Fall ist, die aus Karbiden des Siliziums, Eisens, Aluminiums und des Titans entstanden sind. Diese Graphite sind gewöhnlich glänzend, weich und zeigen einen feinen Glanz, wenn sie gerieben werden. Es ist klar, daß sie nicht billig erzeugt werden können, so daß sie nur wenig in den Handel kommen.

Die aus Anthrazit hergestellten Graphite sind sehr verschieden, entsprechend der Kohle, aus der sie erzeugt wurden. Acheson hat

mit einer großen Anzahl von Anthraziten Versuche angestellt und bemerkenswerte Unterschiede bei den daraus hergestellten Graphiten gefunden. Einige derselben sind schön weich und glänzend, andere sind hart und von mattem Aussehen, und dann gibt es zahlreiche andere Graphite, deren Eigenschaften zwischen diesen Grenzen variieren. Die Dichten dieser Graphite liegen zwischen 2,20 und 2,25. Sie verbrennen an Luft leichter als Ceylongraphit; dies scheint aber nur eine Folge ihrer Struktur zu sein, denn sie sind gegen das oxydierende Gemisch von Salpetersäure und Kaliumchlorat beständiger als Ceylongraphit. Sie sind viel reiner, als im Durchschnitt das natürliche Produkt ist, die Handelsware enthält weniger als 10 % Asche. Wird eine größere Reinheit gewünscht, so kann man sie leicht erhalten, wenn man die Erhitzung im Ofen fortsetzt, bis die Verunreinigungen bis zu einem gewünschten Betrage verdampft sind. Bei einem Versuche mit Anthrazit, der 5,78 % Asche enthielt, wurde ein Graphit erzeugt, der nur noch 0,033 % Asche enthielt. Dieser Graphit wird hauptsächlich gebraucht als Anstrichfarbe, für Trockenbatterien, Motorbürsten usw.

Der aus Petroleumkoks erzeugte Graphit ist durchschnittlich reiner, als der aus Anthrazit hergestellte; die Handelsware enthält weniger als 2 % Asche. Er ist von etwas hellerer Farbe, als der Graphit aus Anthrazit. Er wird als Schmiermittel, für die Herstellung von Bleistiften und ferner da gebraucht, wo ein reiner Graphit gewünscht wird.

Die Hauptmenge des nach dem Achesonverfahren hergestellten Graphits wird in Gestalt von Elektroden erzeugt. Diese sind von großem Werte für die elektrochemische und die elektrometallurgische Technik. Die folgende Tabelle gibt die Resultate von Messungen der Dichte und des elektrischen Widerstandes der Elektroden vor und nach der Graphitierung durch Achesons Verfahren:

Tabelle I.

Mittelwert der wirklichen Dichte von 6 Elektroden vor der Graphitierung	1,896,
„ „ „ „ „ 6 „ nach „ „	2,185.
Mittelwert der scheinbaren Dichte vor der Graphitierung	1,604,
„ „ „ „ nach „ „	1,659.
Widerstand von 1 ccm der amorphen Kohlenelektrode	0,0000757 Ohm,
„ „ 1 „ „ Graphitelektrode	0,0000195 Ohm.

Die Dichtebestimmungen wurden nach der in einer Abhandlung „Über die Prüfung von Kohlenelektroden“ beschriebenen Methode ausgeführt (Transactions of American Electrochemical Society, Vol. II

S. 43). Die Widerstandsbestimmungen führte P. M. Lincoln, Elektroingenieur der Niagara Falls Power Company, aus. Außer den in obiger Tabelle angeführten Veränderungen ist die Graphitelektrode weich und kann leicht bearbeitet werden. Ihre Wärmeleitfähigkeit ist größer geworden. Die Dichte ist die des Graphits, und wendet man Berthelots Probe an, so findet man, daß die Umwandlung in Graphitoxyd vollkommen vor sich geht.

Die Graphitelektrode zeigt auch, wenn sie als Anode bei verschiedenen elektrolytischen Prozessen gebraucht wird, eine größere Beständigkeit gegen Zerfall. Für diesen Zweck werden große Mengen in den Handel gebracht. Förster hat sehr interessante Versuche über das Verhalten verschiedener Kohlenelektroden in Natriumchloridlösungen ohne Diaphragma angestellt. Folgende Tabelle ist Försters Arbeit entnommen.¹⁾

Tabelle II.

Verhalten während der Elektrolyse in Natriumchloridlösung ohne Diaphragma.

Nummer der Kohle	Nähere Bezeichnung der Kohle	Volumen der Poren im Verhältnis zum Gesamtvolumen %	Asche in der Kohle %	Teil des Anodenstromes, der verbraucht wird für	
				Erzeugung von aktivem Sauerstoff %	Zersörung der Kohlenanode %
1.	Graphit von der International Acheson Graphite Comp., Niagara Falls	22,9	0,8	69	7,5
2.	Graphit von der Le Carbone Comp., Paris	23,2	3,0	54	16
3.	Retortenkohle, sehr dicht und von ungleicher Struktur	11,2	0,4	63	12
4.	Retortenkohle, sehr dicht und feinkörnig	12,6	2,3	52	24
5.	Retortenkohle, weniger dicht	18,3	0,8	—	—
6.	Künstliche Kohlenanode, wie sie für die Bleichapparate von Haas-Oettel verwendet wird	22,2	1,8	61	20
7.	Künstliche Kohlenanode, sehr feinkörnig (Conradtys Kronenkohle)	21,1	2,3	56	27
8.	Künstliche Kohlenanode, ausnehmend hart	—	6,1	45	31
9.	Künstliche Kohlenanode, sehr hart, von Lessing	22,5	1,1	46	37
10.	Künstliche Kohlenanode, weich und leicht zu bearbeiten	27,8	4,2	44	41

250 ccm der Lösung enthielten 50 g reines NaCl und 0,5 g K_2CrO_4 . Diese wurden 6 Stunden lang bei 60° C. elektrolysiert mit einem Strome von 2,1 Amp. Die Stromdichte betrug 3,33 Amp. pro dcm², da die Anoden 7,0 × 4,5 cm groß waren.

1) Zeitschrift für angewandte Chemie, 25. Juni 1901.

Die Graphitelektroden werden, wie C. P. Townsend zeigt¹⁾, durch schmelzendes Alkali nicht angegriffen.

Die verhältnismäßig hohe Beständigkeit der Graphitelektroden gegen Oxydation, ihr geringer elektrischer Widerstand und ihre Eigenschaft, sich leicht bearbeiten zu lassen, macht sie sehr wertvoll für das elektrometallurgische Arbeiten. Da der elektrische Widerstand ungefähr $\frac{1}{4}$ des Widerstandes der amorphen Kohlelektroden ist, so braucht ihr Querschnitt auch nur $\frac{1}{8}$ bis $\frac{1}{4}$ von deren Querschnitt zu sein.

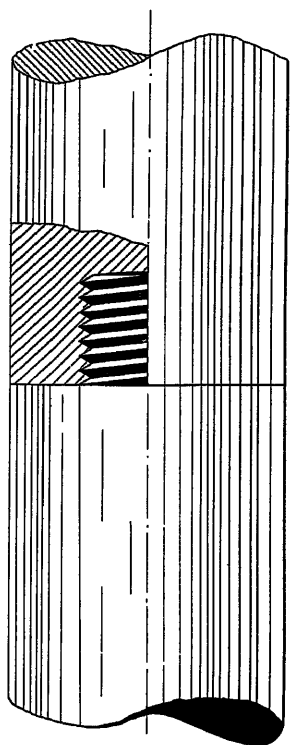


Fig. 10.

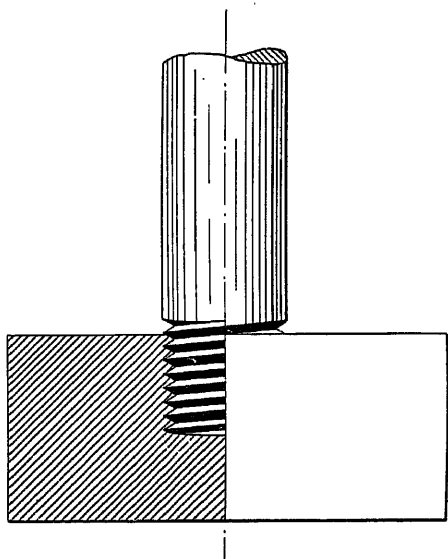


Fig. 11.

Die leichte Bearbeitbarkeit der Graphitelektroden ist unstreitig ein großer Vorteil für die elektrometallurgische und elektrolytische Technik. Fig. 10—14 zeigen verschiedene Formen, die in der Technik hergestellt wurden.

Tabelle III gibt die Resultate einiger Versuche mit amorpher Kohle und Graphitelektroden im wirklichen elektrometallurgischen Betriebe. Dieselbe ist einer Veröffentlichung von C. L. Collins über „Graphitelektroden“ entnommen.

1) Electrical World and Engineer (New York), 5. April 1902.

Tabelle III.

Reihe	Zahl, Größe und Art der Elektroden, die an beiden Polen verwendet wurden	Gesamtstrom in Ampère	Ampère pro cm ²	Durchschnittliche Betriebsdauer (in Stunden)	Durchschnittlicher Längenverlust	Zahl der Schmelzungen	Gewichtsverlust pro Stunde
A.	Vier, $10,2 \times 10,2 \times 61$ cm Amorphe Kohle	4000	9,6	8	30,5—35,6	4	1,000
B.	Vier, $10,2 \times 10,2 \times 61$ cm Graphit	4000	9,6	32	30,5—35,6	4	0,250
C.	Vier, $5,1 \times 10,2 \times 61$ cm Graphit	4000	19,2	32	30,5—35,6	15	0,125
D.	Vier, $5,1 \times 10,2 \times 76,2$ cm Graphit	4000	19,2	95	55,9—61,0	15	0,074

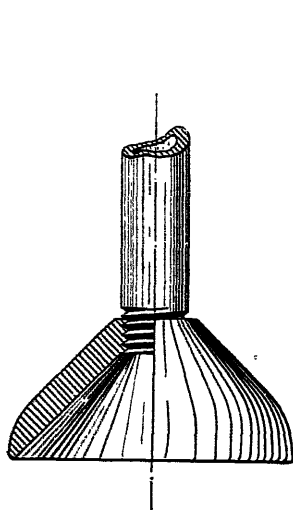


Fig. 12.

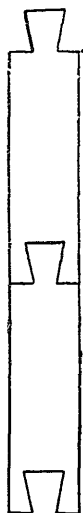


Fig. 13.

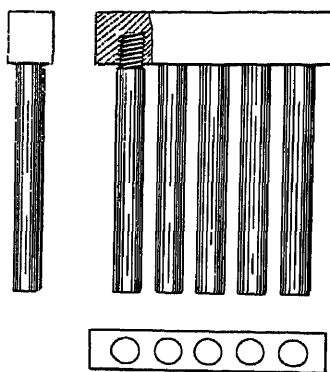


Fig. 14.

Bei allen diesen Versuchen wurden die Elektroden in die zu behandelnde Mischung getaucht und waren nicht allein deren oxydierender Wirkung ausgesetzt, sondern auch dem Sauerstoffe der Luft an dem Teile, der aus der Mischung herausragte. Alle diese Schmelzungen wurden nach Möglichkeit unter annähernd gleichen Bedingungen ausgeführt.

„Die beiden Reihen A und B geben die vergleichenden Resultate bei Anwendung von Elektroden mit gleichem Querschnitt. Im letzteren Falle zeigt die Graphitelektrode eine vierfach so große

Leistung, als mit der amorphen Kohlenelektrode erzielt wurde. Vergleicht man B und C — bei letzterem wurde eine Graphitelektrode von dem halben Querschnitt angewendet —, so zeigt diese ein geringes Anwachsen der Lebensdauer, was dadurch erklärt werden kann, daß, wie in allen diesen Fällen, die Elektroden Seite an Seite angeordnet waren, so daß sie sich berührten. Auch im letzteren Falle betrug die Berührungsfläche 5 cm ihrer Oberfläche, so daß die exponierte Gesamtoberfläche in beiden Fällen annähernd dieselbe war. In C dagegen hat sich der Gewichtsverlust pro Längeneinheit um die Hälfte verringert, wodurch die Ersparnis noch erhöht wird.

„In A wurden die amorphen Kohlenelektroden ein wenig durch die für diesen Querschnitt angewandte Stromdichte heiß, während die Graphitelektroden bei der doppelten Stromdichte keine Spur von Erhitzung zeigten. Vergleicht man A und C, so sieht man, daß bei dem in Frage stehenden Prozeß die Graphitelektroden eine achtmal so große Leistung aufwiesen, als die aus amorpher Kohle. Da der Kostenpunkt der Graphitelektroden nur dreimal so groß ist, als der der amorphen Kohle, so wird bei Gebrauch der ersteren offenbar eine Ersparnis erzielt.

„In der Reihe D wurden die Graphitelektroden teilweise durch einen Überzug oberhalb der Oberfläche der Schmelze vor der oxydierenden Wirkung der Luft geschützt und infolgedessen ein weiteres Anwachsen der Leistung wahrgenommen. Dieses Schutzmittel läßt sich indessen bei amorphen Kohlen nicht anwenden, da infolge der schlechten Leitfähigkeit die Hitze in den Kohlen selbst entwickelt wird. Um einen solchen Schutz anwenden zu können, wäre es nötig, entweder die Zahl der Elektroden zu erhöhen oder die Stromdichte zu erniedrigen, wodurch entsprechend auch die Leistung des Ofens kleiner würde. Mit der Hälfte der in A angegebenen Stromdichte beginnt die Lebensdauer der amorphen Kohlenelektrode sich der in D angegebenen zu nähern. Mit einer solchen Erniedrigung der Leistung des Ofens wachsen andererseits die Kosten für das hergestellte Material und dadurch wird die Ersparnis an den Elektroden mehr als ausgeglichen.

„Stellt man eine Probe zwischen Elektroden aus amorpher Kohle und Graphit an, so kann ein genauer Vergleich nur erhalten werden, wenn man beide auf ihre volle Leistung beansprucht, bei gleichen Stromverlusten in den Elektroden selbst. Der Unterschied der Oxydationstemperatur dieser zwei Elektrodenarten ist zwar bestimmt worden, jedoch in manchen Fällen für sich allein nicht genügend, um

einen merklichen Einfluß auf die Haltbarkeit auszuüben. Der Vorteil, der durch Ersatz der Kohlenelektroden durch solche aus Graphit gewonnen wird, besteht nicht allein in der Ersparnis an Material, sondern auch in der größeren Leitfähigkeit der Graphitelektroden für Wärme und Elektrizität. Obwohl es unwahrscheinlich ist, daß bei irgend einem elektrometallurgischen Betriebe durch Gebrauch von Graphitelektroden keine Ersparnis erzielt wird, ist jedoch ein maßgebender Vergleich nur durch entsprechende Behandlung und volle Ausnutzung aller Eigenschaften dieser beiden Materialien möglich.“¹⁾

D. Verfahren von Rudolphs und Härden.

Am 2. September 1901 wurde ein deutsches Patent, das John Rudolphs und Johannes Härden in Stockholm erteilt wurde, veröffentlicht. Die Patentschrift beschreibt ein „Verfahren der Herstellung von Graphit aus Kohle mit Hilfe des elektrischen Stromes“. Es wird darauf hingewiesen, daß bisher Kohle nur durch Erhitzen in Graphit umgewandelt wurde, wobei es nötig war, eine Oxydation während des Prozesses zu vermeiden. Die Erfinder schlagen nun vor, Kohlenstoff zu graphitieren durch gleichzeitige Einwirkung eines hochgespannten Wechselstromes von hoher Wechselzahl und eines erhitzenden Stromes gewöhnlicher Art. Es wird in dem Anspruch gesagt, daß „die Umwandlung von Kohle in Graphit auf diese Weise viel schneller fortschreitet, als durch elektrische Erhitzung allein; ferner haben die Versuche gezeigt, daß mit Hilfe dieser Erfindung viel größere Kohlenstücke graphitiert werden können, als es nach den bisher bekannten Methoden möglich war. Dieser Vorteil mag wohl darauf beruhen, daß der hochgespannte Wechselstrom mit hoher Wechselzahl sehr schnelle Ätherschwingungen hervorruft, welche die molekulare Veränderung der nach diesem Verfahren behandelten Kohlen günstig beeinflusst“.

„Um die Verbrennung der Kohlenstücke während der Erhitzung zu vermeiden, ist es ratsam, die Operation in einem luftleeren Raume oder in einem indifferenten Gase auszuführen, um so den Zutritt von Luft zur glühenden Kohle zu verhindern.“

Am Schlusse ist folgender Anspruch in dem Patent angeführt:

1) Transactions of American Electrochemical Society, Vol. I S. 53.

„Verfahren der Herstellung von Graphit aus Kohle mit Hilfe des elektrischen Stromes, dadurch gekennzeichnet, daß ein niedrig gespannter Strom zum Zwecke der Erhitzung entweder in Form von Gleichstrom oder von Wechselstrom mit geringer Wechselzahl (ungefähr 25 bis 100 Wechsel pro Sekunde) und ein hochgespannter Wechselstrom von hoher Wechselzahl (wenigstens 50 000 Wechsel pro Sekunde) gleichzeitig auf die Kohle einwirken.“¹⁾

Dieses Verfahren scheint technisch noch nicht ausgeübt zu werden.

1) D. R. P. Nr. 123 692, Klasse 121, 28. Februar 1900.

III. Anhang.

A. Versuche von Fitz-Gerald und Wilson.

Bevor ich schließe, glaube ich noch auf einige Arbeiten hinweisen zu müssen, die in einer gewissen Beziehung zu der Graphitherstellung aus Kohle stehen. Im Jahre 1896 veröffentlichten G. F. Fitz-Gerald und W. E. Wilson die Ergebnisse einiger Versuche „Über die Einwirkung von Druck, welcher auf das den Krater eines Lichtbogens umgebende Gas ausgeübt wird, auf die Temperatur des Lichtbogens“.¹⁾ Man stellte den Lichtbogen in einem geschlossenen Gefäße her, in welches Gas unter Druck eingeführt werden konnte; mit Hilfe eines Stahlrohres, das durch eine Linse abgeschlossen war, konnte ein Bild des Kraters projiziert werden. Die Gasdrucke, die man anwandte, waren nicht sehr hoch. Man fand nämlich, daß es unmöglich war, die negative Kohle so weit abzuziehen, daß man in den Krater sehen konnte, ohne daß der Lichtbogen abriß, wenn der Druck ca. 20 Atmosphären überschritt.

Es wurden verschiedene Gase angewendet: Stickstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Luft und Kohlensäure. Man benutzte Luft, weil es schwierig war, reinen Stickstoff zu erhalten. Man fand jedoch, daß in diesem Falle die Bildung von NO_2 so groß war, daß sie die Ausstrahlung des Lichtbogens stark beeinträchtigte. In Sauerstoff zeigte sich derselbe Übelstand, da er mit Stickstoff verunreinigt war.

Dann wurde Wasserstoff versucht. Hierbei fand man, daß dieses Gas Kohlenwasserstoffe enthielt. Der Lichtbogen war sehr unruhig und es bildeten sich „Äste von Ruß und ein Niederschlag von harter graphitischer Kohle auf der positiven Kohle, in derselben Weise, als wenn eine Elektrolyse eines Kohlenwasserstoffs stattfände, wobei die Kohle relativ zum Wasserstoff elektronegativer ist. Dieser Kohlenniederschlag zeigte sich nur rings um den Krater, während die negative Elektrode keine Verdickung aufwies“.²⁾

1) Proceedings of the Royal Society, Vol. 60.

2) Ibid.

Der Lichtbogen war sehr unruhig, unter Druck war es überhaupt nicht möglich, ihn im Gange zu erhalten; schon bei einer geringen Verlängerung riß er ab, und es bildeten sich rings um den Krater in geringer Entfernung von Zeit zu Zeit Äste von Ruß.

Bei einem Drucke von 4 bis 6 Atmosphären variierte die Spannung zwischen 60 und 80 Volt, während der Strom beständig zwischen 15 und 20 Ampère erhalten wurde. Bei 3 Atmosphären und 20 Ampère betrug die Spannung 50 bis 60 Volt.

Bei Anwendung von Wasserstoff ergaben die Messungen keine zufriedenstellenden Resultate. Es wurde deshalb schließlich auch CO_2 versucht. Hier zeigten sich bei Versuchen mit starken Wechselströmen Schwierigkeiten, denn wenn der Druck sich veränderte, wurde das Licht stark gebrochen, daß sich kein Bild darstellen ließ. Bei konstantem Druck war dies jedoch möglich. Innerhalb der Grenzen, in welchen die Versuche ausgeführt wurden, zeigte sich kein Anwachsen der Temperatur mit zunehmendem Drucke. Bei den theoretischen Betrachtungen ist auch die Richtigkeit der Theorie zweifelhaft erschienen, daß die Temperatur des Lichtbogenkraters die des Siedepunktes der Kohle sei.

B. Versuche von Ludwig.

Dr. A. Ludwig hat sehr interessante Berichte über Versuche veröffentlicht, die er über das Erhitzen der Kohle auf hohe Temperaturen unter großem Druck angestellt hat.¹⁾ Das Gefäß, das er verwendete, war für einen Druck von 4000 Atmosphären gebaut und mit sehr starken Elektroden versehen, vermitteltst deren ein Strom durch einen Kohlestab geleitet werden konnte. Ludwig hatte die Absicht, den Kohlenstoff zu schmelzen und, wenn dies eingetreten ist, zu beobachten, wann er die durchsichtige Form, die des Diamants, annimmt. Da es unmöglich war, dies direkt zu beobachten, kontrollierte er anstatt dessen den elektrischen Widerstand der Kohle, der ja bei dem Übergang des amorphen oder graphitischen Kohlenstoffs in die durchsichtige Form sehr steigen mußte.

Er stellte mehrere Versuche mit seinem Apparate an und erhielt bei allen reinen, weichen Graphit. Offenbar waren Druck und Temperatur allein noch nicht imstande, Diamant zu erzeugen. Selbst bei einem Drucke von 3000 Atmosphären wurde kein anderer Graphit erzeugt, als der, welcher bei einem Drucke von 1590 Atmosphären erhalten wurde.

1) „Die Schmelzung der Kohle.“ Zeitschrift für Elektrochemie, VIII, 19, S. 273.

„Ein sehr interessanter Versuch sollte die Erklärung für dieses merkwürdige Verhalten des Kohlenstoffs bringen. Zwei Bogenlichtkohlen wurden bei 1800 Atmosphären Druck rechtwinklig zueinander mit den Spitzen nach unten etwa 30 mm von einer Wasserschicht entfernt in Berührung gebracht und ein elektrischer Strom von etwa 180 Ampère hindurchgesandt. Einige Sekunden später trat eine plötzliche Stromunterbrechung ein. Nach abermaligem Verlaufe weniger Sekunden stieg der Strom bis zu seiner ursprünglichen Stärke an. Dieses Fallen und Steigen des Stromes dauerte einige Minuten, um nun einem beständigen Fließen Platz zu machen. Das Prinzip dieses eigenartigen Stromunterbrechers konnte nur in der intermediären Bildung des Diamanten zu suchen sein. Danach schmolz der starke Strom die Kohle an den Berührungsstellen. Die flüssige Kohle ist aber Nichtleiter (Diamant), wie Moissan festgestellt hat, ist äußerst unbeständig und geht von selbst rasch in die leitende Form zurück.¹⁾ Der Diamant verwandelt sich in Graphit. Dieser gestattet dem Strom wieder den Durchgang und geht nun infolge der eintretenden Erhitzung nochmals in Diamant über.“²⁾

Ein anderer interessanter Versuch wird in folgender Weise beschrieben:

„Durch drei dünne, parallel geschaltete Kohlenstäbchen wurde bei einem Drucke von 1400 bis 1500 Atmosphären 1½ Stunden lang ein Strom von etwa 4 Ampère pro mm² hindurchgeschickt. In der ersten Zeit nahm der Widerstand der Kohle ab, was an dem verstärkten Stromdurchgange erkannt werden konnte. Gegen Ende der Erhitzungszeit ließ sich ein stetes langsames Zurückgehen des Stromes bzw. eine Erhöhung des Widerstandes beobachten. Die nachherige Untersuchung ergab ein ziemlich merkwürdiges Resultat. Alle drei Stäbchen besaßen einen Kern von dichtem Graphit, der leicht aus der Kohlenhülse herausgezogen werden konnte. Die kalte Gasatmosphäre kühlt anscheinend die Oberfläche der Stäbe so weit ab, daß hier eine Graphitbildung nicht eintreten kann. Diese eigenartige Erscheinung konnte bei Anwendung nicht allzu starker Ströme öfters beobachtet werden.“³⁾

1) Chem. Zentralblatt 1893, 1, 597 (Wert); ebenso Compt. rend. 16 (Wert).

2) „Die Schmelzung der Kohle.“ Zeitschrift für Elektrochemie, VIII, 19, S. 274.

3) Zeitschrift für Elektrochemie, VIII, 19, S. 275.

C. Versuche von Borchers.

Bei einigen früheren Versuchen, Oxyde durch Kohle zu reduzieren, gebrauchte Dr. W. Borchers einen elektrischen Ofen, der als Elektroden zwei verhältnismäßig starke Kohlen hatte, die miteinander durch einen Kohlestab von kleinerem Durchmesser verbunden waren. Der dünne Stab wurde durch den Stromdurchgang stark erhitzt und war mit der Mischung von Oxyd und Kohle umgeben, mit der der Versuch ausgeführt werden sollte. Borchers fand, ebenso wie Despretz, daß, wenn er bei Handhabung der Elektroden einen Druck auf die Enden des dünnen, hochoverhitzten Kohlestabes ausübte, dieser sich bog und dann beim Erkalten eine harte kristallinische Struktur annahm. Er fand, daß, je größer die Menge der Verunreinigungen in der Kohle war, um so niedriger die Temperatur war, bei der sich die Stäbe bogen, und um so größer die Härte nach dem Erkalten; ferner daß Substanzen, die mit Kohle Verbindungen eingehen, die sich wieder zersetzen, ihre Kristallisation fördern. Unter gewöhnlichem Druck wurde nur Graphit erzeugt.¹⁾

D. Zusammenfassende Betrachtungen.

Wenn wir das bisher Gesagte zusammenfassen, finden wir, daß amorphe Kohle nach folgenden Methoden in Graphit überzuführen ist:

1. a) Durch einfache Temperaturerhöhung (Moissan).
b) Durch Verdampfen von Kohle (Moissan).
2. Durch Erhitzen der Kohle auf eine hohe Temperatur und gleichzeitige Einwirkung eines hochgespannten Wechselstromes (Rudolphs und Härden).
3. Durch Einwirken der Elektrizität (Berthelot).
4. Durch Schmelzen der Kohle unter hohem Druck (Ludwig).
5. Durch gemeinsame Wirkung von Hitze und Oxydation (Berthelot).
6. Durch Auflösen des Kohlenstoffs in einem Metall oder Metalloid bei hoher Temperatur und darauffolgendem Erkalten, so daß der Überschuß des Kohlenstoffs sich als Graphit abscheidet (Moissan).
7. Durch Auflösen von Kohlenstoff in oder Vereinigung desselben mit einem anderen Element und nachfolgendes Abscheiden desselben als Graphit durch Einführung einer anderen Substanz (Moissan).
8. Durch Trennung des Kohlenstoffs von einigen Elementen, wie Chlor, Schwefel usw.

¹⁾ Zeitschrift für Elektrochemie, 20. März 1897.